

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: YASUSHI OKUBO ET AL.)
)
FOR: TRANSPARENT RESIN FILM, ITS MANUFACTURING)
METHOD, ELECTRONIC DISPLAY, LIQUID CRYSTAL)
DISPLAY, ORGANIC EL DISPLAY, AND TOUCH)
PANEL)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

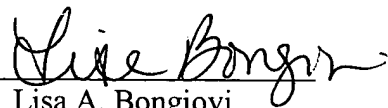
Dear Commissioner:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2003-017289 filed on January 27, 2003. The enclosed Application is directed to the invention disclosed and claimed in the above-identified application.

Applicants hereby claim the benefit of the filing date of January 27, 2003, of the Japanese Patent Application No. 2003-017289, under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By: 
Lisa A. Bongiovi
Registration No. 48,933
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
Telephone: (860) 286-2929
Customer No. 23413

Date: January 20, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 7 日
Date of Application:

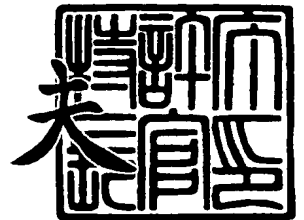
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 7 2 8 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 7 2 8 9]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 2 9 6 6

6314

【書類名】 特許願
【整理番号】 DKT2545954
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 1/26
H01B 5/14
C08J 7/00 306
H05B 33/00
G06F 3/033 360

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 大久保 康

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 大野 香織

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 高木 隆裕

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

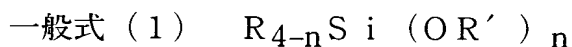
【発明の名称】 透明フィルムおよびその製造方法、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイおよびタッチパネル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 250～450 nmの領域における紫外線の透過率が50%以上であって、TMA（応力歪み測定）で測定したガラス転移温度が180℃以上である透明フィルムからなることを特徴とする電子ディスプレイ用フィルム。

【請求項2】 前記透明フィルムの主たる成分が、セルロースエステルであることを特徴とする請求項1に記載の電子ディスプレイ用フィルム。

【請求項3】 主たる成分が、セルロースエステルと、下記一般式（1）で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物であることを特徴とする透明フィルム。



（式中、R、R' は水素原子または1価の置換基を表し、nは3または4である。）

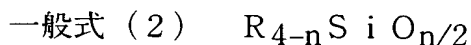
【請求項4】 セルロースエステルの置換度が、下記の式1および2を満たすセルロースエステルであることを特徴とする請求項3に記載の透明フィルム。

$$\text{式1 } 0 \leq Y \leq 1.5$$

$$\text{式2 } 1.0 < X + Y \leq 2.9$$

（ここで、Xはアセチル基による置換度、Yはアルコキシシリル基を有する置換基による置換度を表す。）

【請求項5】 前記一般式（1）で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物を下記一般式（2）で表したとき、一般式（2）で表される無機高分子化合物の質量の総和が、前記透明フィルムに対して20質量%未満であることを特徴とする請求項3または4に記載の透明フィルム。



【請求項6】 波長590 nmでの面内リターデーション値を $R_0(590)$ 、波長480 nmでの面内リターデーション値を $R_0(480)$ としたとき、その比（ $R_0(480)/R_0(590)$ ）が0.8以上1.0未満であることを

特徴とする請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載の透明フィルム。

【請求項 7】 請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載の透明フィルムからなることを特徴とする電子ディスプレイ用フィルム。

【請求項 8】 請求項 3～6 のいずれか 1 項に記載の透明フィルムの少なくとも一方の面に、金属酸化物または金属窒化物を含有する防湿膜が設けられ、さらにこの防湿膜上、および／または防湿膜が設けられた面と反対側に透明導電膜が設けられていることを特徴とする透明導電性フィルム。

【請求項 9】 請求項 1、2 または 7 に記載の電子ディスプレイ用フィルムの少なくとも一方の面に、金属酸化物または金属窒化物を含有する防湿膜が設けられ、さらにこの防湿膜上、および／または防湿膜が設けられた面と反対側に透明導電膜が設けられていることを特徴とする透明導電性フィルム。

【請求項 10】 前記防湿膜が、主として酸化珪素から構成されていることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 11】 前記防湿膜および前記透明導電膜が、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に高周波電圧をかけて放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに前記透明フィルムを晒すことによって形成された膜であることを特徴とする、請求項 8 または 9 に記載の透明導電性フィルム。

【請求項 12】 前記高周波電圧が、100kHz～150MHz の範囲であって、かつ、供給電力が1W/cm²～50W/cm²の範囲で、前記防湿膜および前記透明導電膜を形成することを特徴とする請求項 11 に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【請求項 13】 請求項 8～11 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルムを基板として用いることを特徴とする液晶ディスプレイ。

【請求項 14】 請求項 8～11 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルムを基板として用いることを特徴とする有機 EL ディスプレイ。

【請求項 15】 請求項 8～11 のいずれか 1 項に記載の透明導電性フィルムを基板として用いることを特徴とするタッチパネル。

【請求項 16】 請求項 3～6 のいずれか 1 項に記載の透明フィルムを、溶

剤キャスト法により製造することを特徴とする透明フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は紫外線の透過率が高い、電子ディスプレイ用フィルム、これに適した透明フィルム、そしてこれらを用いた、特に基板材料に適した透明導電性フィルム、およびこれらの製造方法、また、該透明導電性フィルムを適用した液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイおよびタッチパネルに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、液晶表示素子、有機EL表示素子、プラズマディスプレイ、電子ペーパー等の電子ディスプレイ用基板、あるいはCCD、CMOSセンサー等の電子光学素子用基板、あるいは太陽電池用基板等には、熱安定性、透明性の高さ、水蒸気透過性の低さからガラスが用いられてきた。しかし、最近携帯電話あるいは携帯情報端末の普及に伴い、それらの基板用として割れやすく比較的重いガラスに対し、屈曲性に富み割れにくく軽量の基板が求められるようになった。

【0003】

また、これら液晶表示素子、有機EL表示素子、プラズマディスプレイ、電子ペーパー、タッチパネル等の電子ディスプレイ素子等において、これらの基板と共に、これら電子ディスプレイ素子を外気（湿気や酸素等）から封止して、素子の寿命を伸ばす封止フィルムについても、ガラス等の割れやすく比較的重いものにかえて、屈曲性に富んだ割れにくい軽量の基板乃至透明フィルムが求められるようになり、これら基板や封止用として用いられる透明フィルム（ここでは電子ディスプレイ用フィルムと称する）について、種々の検討がされている。

【0004】

安価で汎用的な樹脂を架橋することで耐熱性を改良した透明樹脂基板材料、たとえば特開平10-71667号に記載のアクリレート系架橋樹脂、特開平5-209067号に記載のマレイミド系架橋樹脂、特開平8-15682号に記載の α -メチルスチレン系架橋樹脂、特開2002-173529に記載のポリカ

ーボネイト系架橋樹脂、特開 2001-59015 に記載のエポキシ系架橋樹脂等が開示されている。更には、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートあるいは特開平 5-142525 号公報に記載のポリエーテルスルホンとアクリル系基板を張り合わせた透明フィルムをプラスチック基板として使うことが提案され一部で採用されるようになったが、耐熱性が十分ではなかったり、価格が高価であったり、複屈折等の光学的性質が充分でない等、また特に紫外線等の活性光線波長域における透過率が低く、これらを基板、或いは、前記封止用の透明フィルムとして用いた場合、接着剤として用いる活性光線硬化型樹脂の、硬化速度が遅い等の理由で普及の妨げになっていた。

【0005】

一方、液晶パネルに用いる場合、STN、VA あるいは IPS モードの液晶パネルは、複屈折を利用した表示方法を採用しているが、可視光の全波長域で偏光の補償をするためには基板樹脂の複屈折の波長分散が正分散であることが好ましいが、このような複屈折の波長分散が正である耐熱性樹脂はなく、改善が求められていた。

【0006】

最近、特許文献 1（特開 2000-122038 号公報）において、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリイミド、ポリアミド等の樹脂に対し金属酸化物をナノスケールで混合・相溶させる有機-無機ポリマーハイブリッドという手法によって、耐熱性を向上させたプラスチックフィルムが開示されているが、あるものは複屈折の波長分散が正分散でない、また、あるものは活性光線波長域における透過率が低く、前記基板或いは封止用のフィルムとして十分な性能を有するものではなかった。

【0007】

また、前記電子ディスプレイ用として用いられるプラスチック基板は一般的に、ガラス基板と比べて透湿性が高く、ガラスの代替材料としてそのまま電子機器に使用するには不十分である。よって、プラスチック基板の水分の透過を抑制する層（防湿膜）を設けることが知られており、そのような層としては、酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、酸窒化ケイ素膜などが知られている。

【0008】

また、基板として用いるための透明導電膜としては酸化インジウムにスズをドーピングして得られるITO膜、酸化錫にフッ素をドーピングして得られるFTO膜、 In_2O_3 -ZnO系アモルファスからなるIZO膜等が挙げられる。

【0009】

前記電子ディスプレイ用として用いられるプラスチック基板としては、上記のような透湿性を抑制する酸化珪素膜、また導電製膜等が必要となるが、これらの膜は金属酸化物層であり、通常、真空蒸着、スパッタリング等で形成され、装置が複雑かつ大掛かりであるため、酸化珪素膜や透明導電膜のような機能性薄膜の付与は高価なものとなっていた。これらの機能性薄膜の付与や、前記いくつかの要求特性を十分に満たす電子ディスプレイ素子の基板として用いられる或いは封止用フィルムとして用いられる透明フィルムが必要とされている。

【0010】

【特許文献1】

特開 2000-122038号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明は、電子ディスプレイ用の基板等に好適な、紫外線の透過率が高い耐熱性の透明フィルムを提供しようとするものであり、さらに、透明導電性フィルム、およびこれらの製造方法、また、該透明導電性フィルムを適用した液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイおよびタッチパネルを提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、以下の手段により達成される。

【0013】

1. 250～450nmの領域における紫外線の透過率が50%以上であって、TMA（応力歪み測定）で測定したガラス転移温度が180℃以上である透明フィルムからなることを特徴とする電子ディスプレイ用フィルム。

【0014】

2. 前記透明フィルムの主たる成分が、セルロースエステルであることを特徴とする前記1に記載の電子ディスプレイ用フィルム。

【0015】

3. 主たる成分が、セルロースエステルと、下記一般式(1)で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物であることを特徴とする透明フィルム。

【0016】

一般式(1) $R_{4-n}Si(OR')_n$

(式中、R、R'は水素原子または1価の置換基を表し、nは3または4である。)

4. セルロースエステルの置換度が、下記の式1および2を満たすセルロースエステルであることを特徴とする前記3に記載の透明フィルム。

【0017】

式1 $0 \leq Y \leq 1.5$

式2 $1.0 < X + Y \leq 2.9$

(ここで、Xはアセチル基による置換度、Yはアルコキシシリル基を有する置換基による置換度を表す。)

5. 前記一般式(1)で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物を下記一般式(2)で表したとき、一般式(2)で表される無機高分子化合物の質量の総和が、前記透明フィルムに対して20質量%未満であることを特徴とする前記3または4に記載の透明フィルム。

【0018】

一般式(2) $R_{4-n}SiO_{n/2}$

6. 波長590nmでの面内リターデーション値を $R_0(590)$ 、波長480nmでの面内リターデーション値を $R_0(480)$ としたとき、その比($R_0(480)/R_0(590)$)が0.8以上1.0未満であることを特徴とする前記3～5のいずれか1項に記載の透明フィルム。

【0019】

7. 前記3～5のいずれか1項に記載の透明フィルムからなることを特徴とす

る電子ディスプレイ用フィルム。

【0020】

8. 前記3～6のいずれか1項に記載の透明フィルムの少なくとも一方の面に、金属酸化物または金属窒化物を含有する防湿膜が設けられ、さらにこの防湿膜上、および／または防湿膜が設けられた面と反対側に透明導電膜が設けられていることを特徴とする透明導電性フィルム。

【0021】

9. 前記1、2または7に記載の電子ディスプレイ用フィルムの少なくとも一方の面に、金属酸化物または金属窒化物を含有する防湿膜が設けられ、さらにこの防湿膜上、および／または防湿膜が設けられた面と反対側に透明導電膜が設けられていることを特徴とする透明導電性フィルム。

【0022】

10. 前記防湿膜が、主として酸化珪素から構成されていることを特徴とする前記8または9に記載の透明導電性フィルム。

【0023】

11. 前記防湿膜および前記透明導電膜が、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に高周波電圧をかけて放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに前記透明フィルムを晒すことによって形成された膜であることを特徴とする、前記8または9に記載の透明導電性フィルム。

【0024】

12. 前記高周波電圧が、100kHz～150MHzの範囲であって、かつ、供給電力が1W/cm²～50W/cm²の範囲で、前記防湿膜および前記透明導電膜を形成することを特徴とする前記11に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

【0025】

13. 前記8～11のいずれか1項に記載の透明導電性フィルムを基板として用いることを特徴とする液晶ディスプレイ。

【0026】

14. 前記8～11のいずれか1項に記載の透明導電性フィルムを基板として用いることを特徴とする有機ELディスプレイ。

【0027】

15. 前記8～11のいずれか1項に記載の透明導電性フィルムを基板として用いることを特徴とするタッチパネル。

【0028】

16. 前記3～6のいずれか1項に記載の透明フィルムを、溶剤キャスト法により製造することを特徴とする透明フィルムの製造方法。

【0029】

本発明における電子ディスプレイ用フィルムとは、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイおよびタッチパネル等の電子デバイスを封止するためのフィルム、また、支持体乃至基板としても用いられる封止フィルムをさす。これらの電子デバイス、例えば、有機ELディスプレイ等においては、発光素子、駆動のためのTFT等を含む電子回路を大気中の湿気や、酸素から封止することで、大きな寿命の向上や、特性の向上を達成している。

【0030】

液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイおよびタッチパネル等の電子デバイスを構成する素子は、素子を空気中の水分や酸素から封止して、保護するために、例えば、これを形成した基板上に、保護シート（通常はガラスが用いられる）が重ねられ、接着剤或いはシール材を用いて封止され外気より遮断された構造を有している。素子を目で確認するためには、これらの保護シートは透明であることが要求され、かつ、水分等の封止性がよいため、これまでは材料としてガラスが主に用いられている。

【0031】

従って、通常は、前記の素子を形成した基板上に、封止用の透明保護シートをかさね、接着剤或いはシール材を介して基板と接着して、素子を空気中の水分や酸素から封止する。

【0032】

接着剤或いはシール剤としては、主に紫外線硬化樹脂が主に用いられ、接着す

べき基板および透明保護シート間にこれを適用したのち、活性光線（紫外線）を、例えば、透明保護シート側から照射して、光硬化させることで素子を封止構造とする。

【0033】

この様に、前記電子ディスプレイ素子の基板また保護シートとしては、これまで透湿性に優れるガラス材料が主であったが、近年、ガラスよりもより可撓性の高いフレキシブルな基板を有する電子ディスプレイが提案されてきており、これらの電子ディスプレイに、保護或いは封止用シートとして用いることのできる材料が必要とされてきている。また、ガラスよりも軽く、取り扱い性に優れた保護或いは封止用のシート材料として用いることのできる樹脂フィルムが必要とされている。

【0034】

ガラス材料はまた、通常、紫外領域に吸収が少なく、硬化のための紫外線を吸収することが少なく、これらを保護用シートとして、例えば、基板と重ね、前記紫外線硬化樹脂を封止材料として用いて素子を封止する場合にも、これら保護用の透明シートとして、樹脂フィルムの選択には、いくつかの基準が存在することがわかってきた。

【0035】

例えば、プラスチックシート材料として一般的なPETフィルム或いはPENフィルム等を前記封止用のシートとして用いた場合、前記PET、或いはPENフィルムは、フィルム自体の有する紫外線吸収が大きく、フィルムを通過して紫外線硬化樹脂に達する光エネルギーはかなり減衰してしまうため、硬化が遅い、また、照射光源自体からの熱輻射に加えて、紫外線吸収によるフィルム自体の発熱があるためフィルムの熱収縮や熱劣化がおこる等の問題が発生する。従って、単純にガラスに代えて透明樹脂フィルムをどれでも用いることが出来ないことがわかってきた。

【0036】

従って、本発明に用いられる、これらの目的に適した基板或いは前記封止用のシートとして用いる透明樹脂フィルムは、前記のように、紫外線の透過率の高い

ものを用いる必要がある。また、多くの紫外線光源、例えば、発光効率が格段に優れたメタルハライドランプ等の光源は同時に多くの発熱を伴うことや、硬化条件として、光照射時、または光照射後に、一定温度での加温を行う場合もあり、前記封止シート材料としては、耐熱性を同時に有することが、接着や封止の工程を短時間に、効率よく行うには必須の条件となる。

【0037】

本発明に用いられる透明フィルム用の樹脂としては、紫外線硬化樹脂の主たる感光波長域であり、また、紫外線光源の発光波長領域での透過率が高いフィルムである。

【0038】

例えば、耐熱性のフィルムとして定評のあるポリエーテルスルホン等のフィルム、ポリイミドフィルム、または前記PET、PEN等のフィルムは、いずれも芳香族基をポリマー骨格内に有する構造をとっている。特にポリエーテルスルホン、ポリイミドフィルム等は耐熱性をもたせるため多くの芳香族基をポリマー骨格中に有している。しかしながら、これら芳香族基を有する、またさらに芳香族基およびこれと共役する官能基を同時に有する基をポリマー骨格中に有するものは一般に紫外領域に $\pi-\pi^*$ 、 $n-\pi^*$ 等の遷移に由来する吸光度が大きい吸収帯を有しており、大きな紫外吸収を有するのが通常である。

【0039】

例えば、図1は、代表的なフィルム（それぞれ100 μ m厚み）について200nmから450nmでの紫外線の透過率を測定した結果である。耐熱性フィルムとして知られる（a）ポリエーテルスルホン（PES）フィルム（住友ベークライト（株）製“スミライト FS1300”）、（b）ノルボルネン樹脂フィルム（JSR製 アートン（R））、（c）ジアセチルセルロースフィルム（DAC）、また後述する（d）セルロースーシリカからなる有機－無機ハイブリッドフィルム等について、また（e）ソーダガラスについてのデータを示している。

（c）DAC、（d）有機－無機ハイブリッドフィルム等は250nm～450nmの間、どの間でも50%以上の透過率を示しており、殆どの領域で80%以上である。

【0040】

これに対し、(a) ポリエーテルスルホンフィルムの紫外線領域での透過率は低い。また、通常基板として用いられるソーダガラスも300nmより短波の領域での透過率はよくない。

【0041】

従って、このようなフィルムを前記電子デバイス封止用フィルムとして用いた場合、紫外線光源から発生する前記硬化のための活性光線である紫外線をフィルムが吸収してしまい、接着剤である紫外線硬化樹脂の硬化速度が非常に遅くなるため、封止工程に時間がかかり効率が低下する。

【0042】

また紫外線を吸収する材料の場合、吸収された光エネルギーが熱に変換されたり、或いは化学反応を引き起こしたり、透明フィルム自体の耐久性にも影響を与え、前記熱による封止材料（フィルムまたはシート）の変形や劣化（着色）をさらに促進するため好ましくない。

【0043】

前記図1において(c)で表されるジアセチルセルロースフィルム、また、(d)セルロース-無機金属化合物ハイブリッドポリマーフィルムは紫外線の透過率が前記250～450nmのスペクトル領域において全域で50%以上（殆どの領域で80%以上）の透過率を有する、目的に適った樹脂フィルムであることがわかる。

【0044】

ちなみに、(b)アトン(R)フィルムは、樹脂そのものとしては目的に適った樹脂であるが、図1では添加剤による吸収が現れており、実際紫外線照射によりフィルムがもろくなってしまうため好ましくない。

【0045】

従って、封止材料（フィルムまたはシート）としては、このような紫外領域における吸収の少ないものほど、紫外線硬化樹脂の硬化速度がはやく、また光吸収に起因するフィルムの劣化もないため、強固な封止体を形成し、好ましい。又、紫外線硬化樹脂による封止において、高照度の紫外線光源には発熱を伴うものも

あり、また、硬化のため熱処理を別に必要とする場合もあるため、芳香族基のないポリマー骨格を有し、透過率が高く、透明で耐熱性の高い樹脂がこの目的に適う。

【0046】

従って、本発明の目的に適った樹脂としては、紫外線硬化樹脂の主たる感光波長域、また、紫外線光源の発光波長領域において、透過率の高い樹脂であり、紫外線硬化樹脂の主たる感光波長域における基準として、250～450 nmのスペクトル領域における紫外線の透過率がこの間で50%以上ある樹脂であり、また耐熱性につき、ハロゲンランプ等実用的な紫外線源からの照射時の輻射熱が大きく、また透明導電膜であるITO等の製膜時にも高温でのプロセスが必要なため、これら紫外線領域における透過率が高い樹脂のうちでも、ガラス転移温度が180℃以上である透明樹脂を選択する必要がある。

【0047】

本発明のセルロースエステル類のガラス転移温度は、走査型示差熱量計(DSC)の測定では不明確で測定されないことが多いため、熱応力歪み測定(TMA)における温度-歪み曲線の変曲点をガラス転移温度を求める。

【0048】

実際の測定装置としては、セイコーインスツルメンツ社製TMA-SS6100を用い、膜厚100 μ m、幅4 mmの試料を、チャック間距離200 mmで固定し、室温から180℃まで一旦昇温して残留ひずみをとった後、室温から10℃/min. で250℃迄昇温し、チャック間距離の伸びから線膨張率を求める。また、上述の通り温度-歪み曲線の変曲点からガラス転移温度を求める。

【0049】

ジアセチルセルロースフィルム(DAC)、また後述するセルロース-シリカハイブリッドフィルム等はこのような方法で測定したとき、耐熱性の高いフィルムといえる。

【0050】

このような方法によって180℃以上のガラス転移温度を示す、耐熱性を有する樹脂フィルムであって、かつ紫外線吸収が少ない樹脂材料は、種類としては比

較的に少なく、例えばこれにかなったものとして、例えば前述のジアセチルセルロース (DAC) 等のセルロースエステル系樹脂からなるフィルムがあげられる。これらは樹脂骨格中に芳香族基を有する成分がなく好ましい。

【0051】

好ましいセルロースエステルとしては、トリアセチルセルロース (TAC)、ジアセチルセルロース (DAC)、アセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート (CAP)、セルロースアセテートブチレート (CAB)、セルロースアセテートフタレート、セルロースアセテートトリメリテート、硝酸セルロース等のセルロースエステル類があり、これらセルロースエステル類であれば前記の紫外線透過特性を有するため、これらのうち前記の耐熱性を有するものを選ばれる。これらの選択基準により選ばれたものであれば、本発明の電子ディスプレイ用透明フィルムには好適であり、特に単独では、耐熱性から、ジアセチルセルロース (DAC) が好ましい。

【0052】

前記の紫外線吸収特性をもたせるためには、後述するフィルムへの添加剤による吸収は前記紫外線透過率以上になるようにする必要がある。

【0053】

従って、添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、また、芳香族系可塑剤等を用いる場合は、これらは紫外領域に吸収を有するため、これらを用いる場合、紫外線透過率を前記数値の範囲となるよう使用すればよいが、これらは含有しないことが好ましい。

【0054】

また、前記のセルロースエステル樹脂のほかに、以下の紫外線吸収能を有しない他のポリマー成分を含有する変性樹脂、ハイブリッド樹脂等が含まれ、これら変性により耐熱性の向上したセルロースエステル樹脂はさらに好ましい特性を有する。

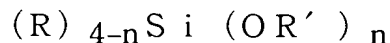
【0055】

本発明に係わるセルロースエステル樹脂においては、主たる成分が、セルロースエステルと、下記一般式 (1) で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合

物とする有機-無機ハイブリッドがより好ましい。

【0056】

一般式 (1)



式中、R' はアルキル基であり、R は水素原子または 1 価の置換基を表し、n は 3 または 4 を表す。

【0057】

R' で表されるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の基があげられ、置換基を有していてもよく、置換基としてはアルコキシシランとしての性質を示すものであれば特に制限はなく、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基等により置換されていてもよいが、より好ましくは非置換のアルキル基であり、特にメチル基、エチル基が好ましい。

【0058】

R で表される 1 価の置換基としては、アルコキシシランとしての性質を示す化合物であればよく、具体的にはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、芳香族複素環基、シリル基等があげられる。中でも好ましいのは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基である。また、これらはさらに置換されていてもよい。R の置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、ヒドロキシル基、アセトキシ基等特にアルコキシシランとしての性質を損なわない種々の置換基があげられる。

【0059】

一般式 (1) で表されるアルコキシシランの好ましい例として、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラ n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n-ブトキシシラン、テトラ t-ブトキシシラン、テトラキス (メトキシエトキシ) シラン、テトラキス (メトキシプロポキシ) シラン、

また、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、i-ブチル

トリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、アセトキシトリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、

さらに、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0060】

また、これらの化合物が部分的に縮合した、多摩化学製シリケート40、シリケート45、シリケート48、Mシリケート51のような数量体のケイ素化合物でもよい。

【0061】

前記アルコキシシランは、加水分解重縮合が可能な珪素アルコキシド基を有しているため、これらのアルコキシシランを加水分解重縮合することによって、高分子化合物のネットワーク構造が形成され、該アルコキシシランまたは加水分解重縮合物をセルロースエステルと縮合させることによって、セルロースエステルからなる有機高分子成分とアルコキシシランの加水分解重縮合により形成される高分子成分とが密な架橋構造を有する透明フィルムが得られ、該透明フィルムは、セルロースエステルのもつ高い紫外線透過率を失うことなしに、耐熱性が向上し、高温条件下においても変形しにくくなるという驚くべき効果が得られる。

【0062】

ここで主たる成分とは、その成分が質量比率で、80%以上をしめるということであり、主たる成分が、セルロースエステルと、前記一般式(1)で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物がしめるということは、この2つの成分が、全体の80%以上をしめるということである。また、前記セルロースエステ

ルおよび前記アルコキシシランの加水分解重縮合物が占める割合は、好ましくは 90%以上である。主たる成分以外にも後述するような可塑剤、マッド剤などの添加剤が含まれていても良い。

【0063】

また、主たる成分が前記セルロースエステルおよび前記アルコキシシランの加水分解中縮合物である透明フィルムにおいて用いられるセルロースエステルとしては、アセチルセルロースが好ましく、特に、セルロースエステルの置換度を、アセチル基による置換度を X、アルコキシシリル基を有する官能基による置換度を Y として表した場合に、下記の式 (1)、(2) を満たすセルロースエステルであることが好ましい。

【0064】

$$\text{式 (1)} \quad 0 \leq Y \leq 1.5$$

$$\text{式 (2)} \quad 1.0 < X + Y \leq 2.9$$

これは X + Y が 1.0 以上 2.9 以下の範囲のものが樹脂の溶解性が高く、高濃度のドープ（溶媒に樹脂を溶かした溶解液を以後ドープと呼ぶ）を作製でき、製膜・乾燥時により有利だからである。また、アルコキシシランの加水分解重縮合物と縮合反応が出来るアルコキシシリル基で置換されていてもよい。しかし透明フィルムの網目構造が密となりすぎ、もろいフィルムとなってしまうことを避けるためには、Y は 1.5 以下が好ましい。

【0065】

セルロースを形成するグルコースユニットは、結合できる 3 つの水酸基を有しており、例えば、セルローストリアセテートにおいて、グルコースユニットの 3 個の水酸基全てがアセチル基が結合している場合には、アセチル基による置換度は 3.0 である。

【0066】

これらアシル基の置換度の測定方法は ASTM-D817-96 に準じて測定することが出来る。

【0067】

本発明に用いられるセルロース誘導体の原料のセルロースとしては、特に限定

はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることが出来る。また、これらから得られたセルロース誘導体は、それぞれを単独であるいは任意の割合で混合使用することが出来るが、綿花リンターを50質量%以上使用することが好ましい。

【0068】

セルロース誘導体の分子量は数平均分子量 (M_n) で70,000~200,000のものが、得られるフィルムの弾性率と、ドープの粘度や製膜速度の観点から好ましく、100,000~200,000のものが更に好ましい。本発明で用いられるセルロース誘導体は M_w/M_n 比が3.0未満であるが、好ましくは1.4~2.3である。

【0069】

セルロース誘導体の平均分子量及び分子量分布は、高速液体クロマトグラフィーを用い測定できるので、これを用いて数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) を算出し、その比を計算することができる。

【0070】

測定条件は以下の通りである。

溶媒: メチレンクロライド

カラム: Shodex K806, K805, K803G (昭和電工 (株) 製を3本接続して使用した)

カラム温度: 25℃

試料濃度: 0.1質量%

検出器: RI Model 504 (GLサイエンス社製)

ポンプ: L6000 (日立製作所 (株) 製)

流量: 1.0 ml/min

校正曲線: 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン (東ソー (株) 製) $M_w = 1000000 \sim 500$ 迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いることが好ましい。

【0071】

また透明フィルム中の有機金属化合物 (アルコキシラン加水分解重縮合物)

の含有量としては、透明フィルムの全質量に対して、前記の一般式（２）（ちなみに R は前記一般式（１）における R と同義である）のように加水分解重縮合が完全に終了した形態をとっていると仮定した質量で、１～２０質量％が好ましい。透明フィルムが高温時に軟化しにくくなるためには有機金属化合物の添加量が１質量％以上であることが好ましく、また、透明フィルムの網目構造が密となりすぎ、もろいフィルムとなってしまうことを避けるには、有機金属化合物の添加量が透明フィルムの２０質量％以下であることが好ましい。

【００７２】

〈加水分解触媒〉

本発明の透明フィルムにおいて、前記一般式（１）で表されるアルコキシシランは、必要に応じて水・触媒を加えて加水分解を起こさせて縮合反応を促進してもよい。

【００７３】

しかしフィルムのヘイズ、平面性、製膜速度、溶剤リサイクルなどの生産性の観点から、水分はドープ濃度の０．０１％以上２．０％以下の範囲内とすることが好ましい。

【００７４】

疎水的なアルコキシシランに水を添加する場合には、有機金属化合物と水が混和しやすいように、メタノール、エタノール、アセトニトリルのような親水性の有機溶媒が共存していることが好ましい。また、セルロースエステルのドープにアルコキシシランまたはその加水分解重縮合物を添加する際に、ドープからセルロースエステルが析出しないよう、該セルロースエステルの良溶媒も含まれていることが好ましい。

【００７５】

ここで触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、りん酸、１２タングスト（VI）りん酸、１２モリブド（VI）りん酸、けいタングステン酸等の無機酸、酢酸、トリフロロ酢酸、レブリン酸、クエン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等が用いられる。酸を添加しゾル・ゲル反応が進行した後に塩基を加え中和しても良い。塩基を加え中和する場合、乾燥工程前でのアルカリ金属の含

有量が5000ppm未満である事が好ましい（ここでアルカリ金属とは、イオン状態のものを含む）。又、ルイス酸、例えばゲルマニウム、チタン、アルミニウム、アンチモン、錫などの金属の酢酸塩、その他の有機酸塩、ハロゲン化物、燐酸塩などを併用してもよい。

【0076】

また触媒として、このような酸類の代りに、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなど、DBU（ジアザビシクロウンデセン-1）、DBN（ジアザビシクロノネン）などのビシクロ環系アミン、アンモニア、ホスフィン、アルカリ金属アルコキシド、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等の塩基を用いることができる。

【0077】

このような、酸またはアルカリ触媒の添加量としては特に制限はされないが、好ましくは重縮合可能な反応性金属化合物の量に対して質量で0.01%~20%が好ましい。また、酸及び塩基の処理を複数回併用しても良い。触媒を中和してもよいし揮発性の触媒は減圧で除去してもよいし、分液水洗等により除去しても良い。触媒の除去が簡便である、イオン交換樹脂のような固体触媒を使用しても良い。

【0078】

なおアルコキシシランの加水分解重縮合は、塗布前の溶液状態で反応を完結させても良いし、フィルム状に流延してから反応を完結させても良いが塗布前に反応を完結させるのが良い。用途によっては反応は完全に終了しなくても良いが、できれば完結していたほうがよい。

【0079】

〈添加剤〉

本発明における透明フィルムには、例えば、特開2002-62430号などに記載されているような、フィルムに加工性・柔軟性・防湿性を付与する可塑剤、フィルムの劣化を防止する酸化防止剤、フィルムに滑り性を付与する微粒子（マット剤）、フィルムのリタデーションを調整するリタデーション調整剤等を含

有させてもよいが、可塑剤はフィルムのガラス転移温度を低下させるため、含有しないことが好ましい。また、紫外線吸収機能を付与する紫外線吸収剤等も含有させてもよいが、いずれも、前記紫外領域における透過率が50%以上である範囲に収める必要があり、紫外線吸収剤については含有しないことが好ましい。

【0080】

〈溶剤〉

本発明の、セルロースエステルおよびアルコキシシランの加水分解重縮合物を主たる成分とするセルロースーシリカハイブリッドポリマーの製造において、セルロースエステル、例えばアセチルセルロースおよび前記アルコキシシランまたはその加水分解重縮合物は、共に溶剤に溶解され、基材上に流延しフィルムを形成させ、流延後に溶剤を蒸発させるという溶剤キャスト法で製膜することが好ましいため、これらを溶解する溶媒としては、揮発性の溶媒が好ましく、かつ、触媒やアルコキシシラン等と反応せず、しかも流延用基材を溶解しないものが好ましい。またこのような溶媒を2種以上混合して用いて良い。また、セルロースエステルとアルコキシシランを各々別の溶媒に溶解した後に混合してもよい。

【0081】

ここで、以下、上記セルロースエステルに対して良好な溶解性を有する有機溶媒を良溶媒といい、また溶解に主たる効果を示し、その中で大量に使用する有機溶媒を主（有機）溶媒または主たる（有機）溶媒という。

【0082】

良溶媒の例としてはアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、テトラヒドロフラン（THF）、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類の他、メチルセロソルブ、ジメチルイミダゾリノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルフォキシド、スルホラン、ニトロエタン、塩化メチレンなどが挙げられるが、1,3-ジオキソラン、THF、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸メチルおよび塩化メチレンが好ましい。

【0083】

ドーブには、上記有機溶媒の他に、1～40質量%の炭素原子数1～4のアルコールを含有させることが好ましい。これらは、ドーブを金属支持体に流延した後、溶媒が蒸発し始めてアルコールの比率が多くなることでウェブ（支持体上にセルロース誘導体のドーブを流延した以降のドーブ膜の呼び方をウェブとする）をゲル化させ、ウェブを丈夫にし金属支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロース誘導体の溶解を促進したりする役割もあるし、反応性金属化合物のゲル化、析出、粘度上昇を抑える役割もある。

【0084】

炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s*o*-プロパノール、*n*-ブタノール、*s*e*c*-ブタノール、*t*e*r*t-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルを挙げることが出来る。これらのうち、ドーブの安定性に優れ、沸点も比較的低く、乾燥性も良く、且つ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。これらの有機溶媒は、単独ではセルロース誘導体に対して溶解性を有しておらず、貧溶媒という。

【0085】

このような条件を満たし好ましい高分子化合物であるセルロースエステル誘導体を高濃度に溶解する溶剤として最も好ましい溶剤は塩化メチレン：エチルアルコールの比が95：5～80：20の混合溶剤である。

【0086】

本発明においては、複屈折の波長分散特性が正となる樹脂の骨格として、セルロースエステルがあげられ、セルロースエステルには、水酸基が存在しているため、これらの水酸基を前記アルコキシシラン或いはその重縮合物により置換することで、安価で低複屈折であり、複屈折の波長分散が正分散で耐熱性の高い透明フィルムを構成することができる。

【0087】

複屈折の波長分散が正分散とは、例えば、該高分子を可溶性溶媒に溶解させてガラス板上にフィルム乾燥時の厚みが100 μ mになるように流延・乾燥させて

フィルムを作製し、該高分子からなるフィルムの波長 480 nm における面内リターデーション値 $R_0(480)$ を波長 590 nm における面内リターデーション値 $R_0(590)$ で除した値が 1 より小さいものをいう。

【0088】

本発明において、これらの透明フィルムは前記波長 480 nm における面内リターデーション値 $R_0(480)$ を波長 590 nm における面内リターデーション値 $R_0(590)$ で除した値、 $R_0(480)/R_0(590)$ が 0.8 以上、1.0 未満であることが好ましい。

【0089】

複屈折の波長分散が正の透明フィルムにおいては、可視光の全波長領域で偏光の補償が可能であり、複屈折を利用した表示方法を採用している液晶パネルにおいては色ずれがなく、有機 EL 表示素子においてはコントラストが良好である。

【0090】

本発明における透明フィルムには、前記添加剤のほか、フィルムに滑り性を付与する微粒子（マット剤）、フィルムのリターデーションを調整するリターデーション調製剤等を含有させても良い。

【0091】

本発明に関わる紫外線領域での透過率の高い透明フィルムは、例えば有機 EL、液晶等の電子ディスプレイ用フィルムとして、以下に示す、防湿膜或いは透明導電膜等を形成して用いることができる。

【0092】

〈防湿膜〉

本発明の透明フィルムには、電子ディスプレイ用フィルムとして、大気中の湿気や、酸素からこれらの電子ディスプレイを封止するために、水蒸気透過性の低減を目的とした金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物等の皮膜を、防湿膜として基板の少なくとも一方の面に形成することができる。これらは積層されていても良いし、両面に形成されていてもよい。

【0093】

こうした膜に使用される金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物としてはケイ

素、ジルコニウム、チタン、タングステン、タンタル、アルミニウム、亜鉛、インジウム、クロム、バナジウム、スズ、ニオブから選ばれる 1 種類以上の元素の酸化物あるいは窒化物、酸窒化物が挙げられ、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化ケイ素が好ましいが、特に好ましくは酸化ケイ素が主たる成分である金属酸化物膜である。主たる成分であるとは、防湿膜の成分内の比率が 80 質量%以上であることをいう。

【0094】

金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物は例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等によって製膜することができるが、後述する大気圧プラズマ放電処理方法が好ましい方法である。

【0095】

また、J. Sol-Gel Sci. Tech., p141~146 (1998) に開示されているように、金属酸化物や金属窒化物、金属酸窒化物の薄膜はひび割れやすく、割れたクラックから水蒸気がもれてしまうため、金属酸化物や金属窒化物、金属酸窒化物の防湿膜の上に各種コーティング材を塗布することで前記クラックを封止し、一層の透湿度の低減をはかることもできる。

【0096】

〈透明導電膜〉

次に透明導電膜について説明する。

【0097】

本発明において、透明導電膜とは、一般に工業材料としてよく知られているものであり、可視光 (400~700 nm) をほとんど吸収せず透明で、しかも良導体の膜のことである。電気を運ぶ自由荷電体の透過特性が可視光域で高く、透明であり、しかも電気伝導性が高いため、有機 EL 表示装置等の透明電極として用いられる。本発明のように、透明導電膜を有機 EL 表示装置用として使用する場合には、透明導電膜の膜厚を約 100~140 nm とすることが好ましい。

【0098】

透明導電膜としては、 SnO_2 、 In_2O_3 、 CdO 、 ZnO_2 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ などの金属酸化物膜及びドーパ

ントによる複合酸化物膜がある。

【0099】

ドーパントによる複合酸化物膜としては、例えば、酸化インジウムにスズをドーピングして得られるITO膜、酸化錫にフッ素をドーピングして得られるFTO膜、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系アモルファスからなるIZO膜等が挙げられる。

【0100】

このような透明導電膜は、例えば、塗布に代表される湿式製膜法や、あるいは、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の真空を用いた乾式製膜法で形成されても良いが、本発明の導電性フィルム上に透明導電膜を形成する手段としては、製膜プロセスが簡便な大気圧プラズマ放電処理方法が好ましい方法である。

【0101】

〈大気圧プラズマ処理〉

大気圧プラズマ処理とは、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に電界を発生させることで、電極間にある反応性ガスをプラズマ状態とし、このプラズマ状態となった反応性ガスに基材を晒すことによって基材上に膜を形成する方法である。

【0102】

本発明において、大気圧近傍とは、 $20\text{ kPa} \sim 110\text{ kPa}$ の圧力を表すが、本発明に記載の効果を好ましく得るためには、 $93\text{ kPa} \sim 104\text{ kPa}$ が好ましい。

【0103】

本発明の、透明導電膜を形成する大気圧プラズマ処理による装置及び方法についてその一例を説明する。

【0104】

〈大気圧プラズマ放電処理装置〉

大気圧プラズマ放電処理装置は、アース電極であるロール電極と、対向する位置に配置された印加電極である複数の固定電極を有し、これらの電極の間で放電させ、当該電極間に導入した希ガスと反応性ガスを含有する反応ガスをプラズマ

状態とし、該ロール電極に巻回されながら移送する基材フィルムを該プラズマ状態の反応ガスに晒すことによって、該フィルムの上に防湿膜や導電膜等の薄膜を形成する。

【0105】

他の方式としては、基材フィルムを電極間ではない電極近傍に置きあるいは移送させ、発生したプラズマを基材フィルム上に吹き付けて薄膜形成を行うジェット方式等がある。

【0106】

図2は、本発明に係る大気圧もしくはその近傍の圧力下でのプラズマ放電処理装置の一例を示す図である。図2はプラズマ放電処理装置30、ガス充填手段50、電圧印加手段40、及び電極温度調節手段60から構成されている。ロール回転電極35と角筒型固定電極群36として、基材フィルムCFをプラズマ放電処理するものである。基材フィルムCFは図示されていない元巻きから巻きほぐされて搬送して来るか、または前工程から搬送されて来てガイドロール64を経てニップロール65で基材フィルムに同伴して来る空気等を遮断し、ロール回転電極35に接触したまま巻き回されながら角筒型固定電極群36との間を移送され、ニップロール66、ガイドロール67を経て、図示してない巻き取り機で巻き取られるか、次工程に移送する。反応ガスはガス充填手段50で、ガス発生装置51で発生させた反応ガスGを、流量制御して給気口52より放電処理室32のプラズマ放電処理容器31内に入れ、該プラズマ放電処理容器31内を反応ガスGで充填し処理排ガスG'を排気口53より排出するようにする。次に電圧印加手段40で、高周波電源41により角筒型固定電極群36に電圧を印加し、ロール回転電極35にはアースを接地し、電極間で放電プラズマを発生させる。ロール回転電極35及び角筒型固定電極群36を電極温度調節手段60を用いて媒体を加熱または冷却し電極に送液する。電極温度調節手段60で温度を調節した媒体を送液ポンプPで配管61を経てロール回転電極35及び角筒型固定電極群36内側から温度を調節する。

【0107】

プラズマ放電処理の際、基材フィルムの温度によって得られる薄膜の物性や組

成は変化することがあり、これに対して適宜制御することが好ましい。媒体としては、蒸留水、油等の絶縁性材料が好ましく用いられる。プラズマ放電処理の際、幅手方向あるいは長手方向での基材フィルムの温度ムラが出来るだけ生じないようにロールを用いた回転電極の内部の温度を制御することが望まれる。なお、68及び69はプラズマ放電処理容器31と外界を仕切る仕切板である。

【0108】

なお、放電プラズマ処理に用いられる反応ガスは、給気口52からプラズマ放電処理容器31に導入され、処理後のガスは排気口53から排気される。

【0109】

図3は、ロール電極の金属等の導電性母材とその上に被覆されている誘電体の構造を示す一例を示す見取り図である。

【0110】

図3において、アース電極であるロール回転電極35aは、金属等の導電性の母材35Aに対し、誘電体被覆層として、セラミックスを溶射後、無機化合物の封孔材料を用いて封孔処理したセラミックス被覆処理した誘電体35Bを被覆した組み合わせで構成されているものである。セラミックス被覆処理誘電体を片肉で1mm被覆し、アースに接地してある。また、溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、更に好ましく用いられる。

【0111】

または、誘電体層として、ガラスライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体であってもよい。

【0112】

金属等の導電性の母材35Aとしては、チタン金属またはチタン合金、銀、白金、ステンレススティール、アルミニウム、鉄等の金属等や、鉄とセラミックスとの複合材料またはアルミニウムとセラミックスとの複合材料を挙げることが出来るが、電極の安定性という観点からはチタン金属またはチタン合金が好ましい。

【0113】

導電性の母材及び誘電体についての詳細については後述する。

図4は、印加電極としての角筒型固定電極群の1個を取り出した角筒型固定電極の母材とその上に被覆されている誘電体の構造を示す一例を示す見取り図である。

【0114】

図4において、角筒型電極36aは、金属等の導電性の母材に対し、図3同様の誘電体被覆層を有している。すなわち、中空の金属パイプに対し、上記同様の誘電体を被覆し、放電中は冷却水による冷却が行えるようになっている。尚、角筒型固定電極の数は、上記ロール電極の円周より大きな円周上に沿って14本設置されている。

【0115】

図4に示した角筒型電極36aは、円筒型電極に比べて、放電範囲（放電面積）を広げる効果があるので、本発明の薄膜形成方法に好ましく用いられる。

【0116】

印加電極に電圧を印加する電源としては、特に限定はないが、パール工業製高周波電源（200kHz）、パール工業製高周波電源（800kHz）、日本電子製高周波電源（13.56MHz）、パール工業製高周波電源（150MHz）等が使用出来る。

【0117】

上記電極間の距離は、電極の導電性母材に設けた固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定される。上記電極の一方に誘電体を設けた場合の誘電体表面と電極の最短距離、上記電極の双方に誘電体を設けた場合の誘電体表面同士の距離としては、いずれの場合も均一な放電を行う観点から0.5～20mmが好ましく、特に好ましくは 1 ± 0.5 mmである。

【0118】

電源41より角筒型固定電極群36に印加される電圧の値は適宜決定されるが、例えば、電圧が10V～10kV程度で、電源周波数は100kHzを越えて150MHz以下に調整される。ここで電源の印加法に関しては、連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モードとパルスモードと呼ばれるON/OFF

Fを断続的に行う断続発振モードのどちらを採用しても良いが連続モードの方がより緻密で良質な膜が得られる。

【0119】

プラズマ放電処理容器31はパイレックス(R) ガラス製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミニウムまたは、ステンレススチールのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けても良く、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとって良い。

【0120】

また、放電プラズマ処理時の基材フィルムへの影響を最小限に抑制するために、放電プラズマ処理時の基材フィルムの温度を常温(15℃～25℃)～300℃以下の温度に調整することが好ましい。上記の温度範囲に調整するため、必要に応じて電極、基材フィルムは温度調節手段で冷却や加熱をしながら放電プラズマ処理される。

【0121】

〈反応ガス〉

本発明の光学フィルムの防湿膜を形成する反応ガスについて説明する。使用する反応ガスは、基本的に、不活性ガスと、薄膜を形成するための反応性ガスの反応ガスである。反応性ガスは、反応ガスに対し、0.01～10体積%含有させることが好ましい。薄膜の膜厚としては、0.1～1000nmの範囲の薄膜が得られる。

【0122】

使用する反応ガスは不活性ガスと反応性ガスを含有する混合ガスである。

不活性ガスとは、周期表の第18属元素、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等の希ガス、もしくは窒素等を挙げることが出来るが、本発明に記載の効果を得るためには、ヘリウム、アルゴン、窒素が好ましく用いられる。緻密で、高精度の薄膜を形成するためには、希ガスとしてアルゴンを用いることが最も好ましい。アルゴンを用いると、高密度プラズマを発生しやすいのではないかと推定している。アルゴンガスは、反応ガス(希ガ

スと反応性ガスの混合ガス) 100体積%に対し、90.0~99.9体積%含有されることが好ましい。

【0123】

薄膜形成を実施するにあたり、使用する反応ガスは、基本的に、不活性ガスと、薄膜を形成するための反応性ガスの反応ガスである。反応性ガスは、反応ガスに対し、0.01~10体積%含有させることが好ましい。薄膜の膜厚としては、0.1~1000nmの範囲の薄膜が得られる。

【0124】

反応性ガスは、放電空間でプラズマ状態となり、薄膜を形成する成分を含有するものであり、有機金属化合物、有機化合物、無機化合物、またこれら直接薄膜を形成する化合物と水素ガス、酸素ガス、炭酸ガス等補助的に使用するガスとがある。

【0125】

〈防湿膜形成用反応性ガス〉

防湿膜形成用反応性ガスには、適切な防湿性を得ることの出来る化合物であれば制限なく使用出来るが、チタン化合物、錫化合物、珪素化合物、フッ素化合物、フッ素を有する珪素化合物あるいはこれらの化合物の混合物を好ましく用いることが出来るが、最も好ましくはケイ素化合物である。

【0126】

防湿膜形成用反応性ガスに使用できる珪素化合物としては、有機珪素化合物、珪素水素化合物、ハロゲン化珪素化合物等を挙げることが出来、有機珪素化合物としては、例えば、テトラエチルシラン、テトラメチルシラン、テトライソプロピルシラン、テトラブチルシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルシランジアセトアセトナート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等、珪素水素化合物としては、テトラ水素化シラン、ヘキサ水素化ジシラン等、ハロゲン化珪素化合物としては、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジエチルジクロロシラン等を挙げることが出来る。

【0127】

防湿膜形成用反応性ガスに使用できるチタン化合物としては、有機チタン化合物、チタン水素化合物、ハロゲン化チタン等があり、有機チタン化合物としては、例えば、トリエチルチタン、トリメチルチタン、トリイソプロピルチタン、トリブチルチタン、テトラエチルチタン、テトライソプロピルチタン、テトラブチルチタン、トリエトキシチタン、トリメトキシチタン、トリイソプロポキシチタン、トリブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルジメトキシチタン、エチルトリエトキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン、テトラジメチルアミノチタン、ジメチルチタンジアセトアセトナート、エチルチタントリアセトアセトナート等、チタン水素化合物としてはモノチタン水素化合物、ジチタン水素化合物等、ハロゲン化チタンとしては、トリクロロチタン、テトラクロロチタン等が挙げられる。

【0128】

防湿膜形成用反応性ガスに使用できる錫化合物としては、有機錫化合物、錫水素化合物、ハロゲン化錫等であり、有機錫化合物としては、例えば、テトラエチル錫、テトラメチル錫、二酢酸ジ-*n*-ブチル錫、テトラブチル錫、テトラオクチル錫、テトラエトキシ錫、メチルトリエトキシ錫、ジエチルジエトキシ錫、トリイソプロピルエトキシ錫、ジエチル錫、ジメチル錫、ジイソプロピル錫、ジブチル錫、ジエトキシ錫、ジメトキシ錫、ジイソプロポキシ錫、ジブトキシ錫、錫ジブチラート、錫ジアセトアセトナート、エチル錫アセトアセトナート、エトキシ錫アセトアセトナート、ジメチル錫ジアセトアセトナート等、錫水素化合物等、ハロゲン化錫としては、二塩化錫、四塩化錫等を挙げることが出来る。なお、このようにして、形成された酸化錫層は表面比抵抗値を $10^{11} \Omega / \text{cm}^2$ 以下に下げることが出来るため、帯電防止層としても有用であるし、防湿膜ではなく導電膜として使用しても構わない。また、これらの反応性ガスを2種以上を同時に混合して使用することが出来る。

【0129】

上記の有機珪素化合物、有機チタン化合物または有機錫化合物は、取り扱い上の観点から金属水素化合物、金属アルコキシドが好ましく、腐食性、有害ガスの

発生がなく、工程上の汚れなども少ないことから、金属アルコキシドが好ましく用いられる。

【0130】

〈透明導電膜形成用反応性ガス〉

次に透明導電膜形成用反応性ガスは、放電空間でプラズマ状態となり、透明導電膜を形成する成分を含有するものであり、 β -ジケトン金属錯体、金属アルコキシド、アルキル金属等の有機金属化合物が用いられる。反応性ガスには透明導電膜主成分となる反応性ガスとドーピングを目的に少量用いられる反応性ガスがある。更に、透明導電膜の抵抗値を調整する為に用いる反応性ガスがある。

【0131】

本発明において透明導電膜の主成分に用いられる反応性ガスは、分子内に酸素原子を有する有機金属化合物が好ましい。例えば、インジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、インジウムメチル（トリメチル）アセチルアセテート、インジウムアセチルアセトナート、インジウムイソプロポキシド、インジウムトリフルオロペンタンジオネート、トリス（2，2，6，6-テトラメチル3，5-ヘプタンジオネート）インジウム、ジ-*n*-ブチルビス（2，4-ペンタンジオネート）スズ、ジ-*n*-ブチルジアセトキシスズ、ジ-*t*-ブチルジアセトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズ、ジンクアセチルアセトナート等を挙げることができる。この中で特に、好ましいのはインジウムアセチルアセトナート、トリス（2，2，6，6-テトラメチル-3，5-ヘプタンジオネート）インジウム、ジンクアセチルアセトナート、ジ-*n*-ブチルジアセトキシスズである。

【0132】

ドーピングに用いられる反応性ガスとしては、例えば、アルミニウムイソプロポキシド、ニッケルアセチルアセトナート、マンガンアセチルアセトナート、ボロンイソプロポキシド、*n*-ブトキシアンチモン、トリ-*n*-ブチルアンチモン、ジ-*n*-ブチルビス（2，4-ペンタンジオネート）スズ、ジ-*n*-ブチルジアセトキシスズ、ジ-*t*-ブチルジアセトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズ、テトラブチルスズ、ジンクアセチルアセトナート、6フ

ッ化プロピレン、8フッ化シクロブタン、4フッ化メタン等を挙げることができる。

【0133】

透明導電膜の抵抗値を調整する為に用いる反応性ガスとしては、例えば、チタントリイソプロポキシド、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等を挙げることができる。

【0134】

透明導電膜主成分として用いられる反応性ガスとドーピングを目的に少量用いられる反応性ガスの量比は、製膜する透明導電膜の種類により異なる。例えば、酸化インジウムにスズをドーピングして得られるITO膜においては得られるITO膜のIn/Snの原子数比が100/0.1~100/15の範囲になるように反応性ガス量を調整する。好ましくは、100/0.5~100/10の範囲になるよう調整する。In/Snの原子数比はXPS測定により求めることができる。

【0135】

酸化錫にフッ素をドーピングして得られる透明導電膜（FTO膜という）においては、得られたFTO膜のSn/Fの原子数比が100/0.01~100/50の範囲になるよう反応性ガスの量比を調整する。Sn/Fの原子数比はXPS測定により求めることができる。

【0136】

In₂O₃-ZnO系アモルファス透明導電膜（IZO膜）においては、In/Znの原子数比が100/50~100/5の範囲になるよう反応性ガスの量比を調整する。In/Znの原子数比はXPS測定で求めることができる。

【0137】

また、上述したITO膜、FTO膜、IZO膜において、例えば、Snのドーピング量としては5質量%以下であることが好ましい。

【0138】

これらの反応性ガスは、放電プラズマ処理により基材フィルム上に均一な薄膜を形成する観点から、反応ガス中の含有率は、0.01~10体積%で有するこ

とが好ましいが、更に好ましくは、0.01～1体積%である。

【0139】

更に、反応性ガスとして酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、窒素から選択される成分を0.01～5体積%含有させることにより、反応促進され、且つ、緻密で良質な薄膜を形成することが出来る。

透明導電膜の膜厚としては、0.1nm～1000nmの範囲の透明導電膜が得られる。

【0140】

また、上記の有機錫化合物、有機チタン化合物、有機珪素化合物、有機亜鉛化合物、または有機インジウム化合物を放電空間である電極間に導入するには、両者は常温常圧で、気体、液体、固体何れの状態であっても構わない。気体の場合は、そのまま放電空間に導入出来るが、液体、固体の場合は、加熱、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用される。また上記金属アルコキシドは、溶媒によって希釈して使用しても良く、この場合、希ガス中へ気化器等により気化して反応ガスに使用すればよい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、n-ヘキサンなどの有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用出来る。

【0141】

〈印加電圧〉

薄膜形成方法では、対向する電極間に、100kHzを越えた高周波電圧で、且つ、1W/cm²以上の電力（出力密度）を供給し、反応性ガスを励起してプラズマを発生させることが好ましい。

【0142】

電極間に印加する高周波電圧の周波数の上限値は、好ましくは150MHz以下である。また、高周波電圧の周波数の下限値としては、好ましくは200kHz以上、更に好ましくは800kHz以上である。

【0143】

電極間に供給する電力の下限値は、好ましくは1.2W/cm²以上であり、上限値としては、好ましくは50W/cm²以下、更に好ましくは20W/cm²

以下である。なお、放電面積 ($1/\text{cm}^2$) は、電極において放電が起こる範囲の面積のことを指す。本発明におけるように、高い周波数で、且つ、高い出力密度でハイパワーの電圧を印加する場合には、放電面積は片側の電極の放電面の総面積に相当する。この総面積で、前記電極に接続した電源から供給されるトータル電力 (W) を割り算すると、出力密度を算出することが出来る。

【0144】

また、この大気圧プラズマ放電処理方法は、特に大面積において均一な膜厚を得るには、一組の対向する電極に印加するトータル電力は、15 kWを越えることが好ましく、より好ましくは30 kW以上、更に好ましくは50 kW以上である。発熱の観点からは、300 kW以下であることが好ましい。尚、トータル電力は、前記一組の電極に接続された電源から供給される電力 (W) に相当する。前記一組の電極に対し、電源が2以上接続されている場合には、これら電源全ての供給電力を足し算した値である。具体的には、前述の図2の大気圧プラズマ放電処理装置において、ロール回転電極35と角筒型固定電極群36を一組の対向する電極とし、それに接続された電源41から供給される電力のことになる。トータル電力の範囲を満たすには、放電面積がある程度大きいことが必要となる。

【0145】

また、電極間に印加する高周波電圧は、断続的なパルス波であっても、連続したサイン波であっても構わないが、本発明の効果を高く得るためには、連続したサイン波であることが好ましい。

【0146】

〈大気圧プラズマ処理：電極〉

大気圧または大気圧近傍の圧力下において、このようなハイパワーの電界を、大面積の電極に印加しても、均一な放電状態を保つことが出来る高耐久電極をプラズマ放電処理装置に採用する必要がある。

【0147】

このような電極としては、金属等の導電性母材上の少なくとも放電面に誘電体を被覆したものであることが好ましい。少なくとも対向する印加電極とアース電

極のどちらか片側に誘電体を被覆すること、好ましくは、印加電極とアース電極の両方に誘電体を被覆することである。

【0148】

誘電体被覆電極は、金属等の導電性母材と、セラミックスやガラス等の誘電体素材の複合部品であり、供給する電力、特にトータル電力が大きい場合には、誘電体の脆弱な部分から破壊されやすく、安定したプラズマ放電を維持することが難しい。特に、大きい放電面積を有する誘電体被覆電極においては、それが顕著であり、本発明におけるハイパワーを用いる薄膜形成方法を実施するためには、少なくとも一方の電極がそれに耐え得る誘電体被覆電極であることが必要となる。

【0149】

本発明において、誘電体被覆電極に用いられる誘電体としては、具体的には、比誘電率が6～45の無機化合物であることが好ましく、また、このような誘電体としては、アルミナ、窒化珪素等のセラミックス溶射材、あるいは、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス等のガラスライニング材等がある。この中では、後述のセラミックスを溶射したものやガラスライニングにより設けたものが好ましい。特にアルミナを溶射して設けた誘電体が好ましい。

【0150】

また、誘電体被覆電極において、大電力に耐える他の好ましい仕様としては、耐熱温度が100℃以上であることである。更に好ましくは120℃以上、特に好ましくは150℃以上である。尚、耐熱温度とは、絶縁破壊が発生せず、正常に放電出来る状態において耐えられる最も高い温度のことを指す。このような耐熱温度は、上記のセラミックス溶射や、泡混入量の異なる層状のガラスライニングで設けた誘電体を適用したり、下記導電性母材と誘電体の線熱膨張係数の差の範囲内の材料を適宜選択する手段を適宜組み合わせることによって達成可能である。

【0151】

また、本発明に係る誘電体被覆電極において、別の好ましい仕様としては、誘電体と導電性母材との線熱膨張係数の差が $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となる組み合わせ

せのものである。好ましくは $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、更に好ましくは $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、更に好ましくは $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。尚、線熱膨張係数とは、周知の材料特有の物性値である。

【0152】

線熱膨張係数の差が、この範囲にある導電性母材と誘電体との組み合わせとしては、導電性母材がチタンを70質量%以上含有するチタン金属またはチタン合金で、誘電体がセラミックス溶射皮膜であるか、また誘電体がガラスライニングのものが好ましく用いられる。

【0153】

上記チタン金属またはチタン合金は、チタンを70質量%以上含有していれば、問題なく使用出来るが、好ましくは80質量%以上のチタンを含有しているものが好ましい。本発明に有用なチタン合金またはチタン金属は、工業用純チタン、耐食性チタン、高力チタン等として一般に使用されているものを用いることが出来る。工業用純チタンとしては、TIA、TIB、TIC、TID等を挙げることが出来、何れも鉄原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、水素原子等を極僅か含有しているもので、チタンの含有量としては、99質量%以上を有している。耐食性チタン合金としては、T15PBを好ましく用いることが出来、上記含有原子の他に鉛を含有しており、チタン含有量としては、98質量%以上である。また、チタン合金としては、鉛を除く上記の原子の他に、アルミニウムを含有し、その他バナジウムや錫を含有しているT64、T325、T525、TA3等を好ましく用いることが出来、これらのチタン含有量としては、85質量%以上を含有しているものである。これらのチタン合金またはチタン金属は熱膨張係数がステンレススティール、例えばAISI316に比べて、熱膨張係数が1/2程度小さく、金属母材としてチタン合金またはチタン金属の上に施された後述の誘電体との組み合わせがよく、高温、長時間での使用に耐えることが出来る。

【0154】

また、本発明の誘電体被覆電極において、大電力に耐える別の好ましい仕様としては、誘電体の厚みが0.5~2mmであることである。この膜厚変動は、5%以下であることが望ましく、好ましくは3%以下、更に好ましくは1%以下で

ある。

【0155】

誘電体の空隙率をより低減させるためには、セラミックス等の溶射膜に、更に、無機化合物で封孔処理を行うことが好ましい。前記無機化合物としては、金属酸化物が好ましく、この中では特に酸化ケイ素 (SiO_x) を主成分として含有するものが好ましい。

【0156】

封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成したものであることが好ましい。封孔処理の無機化合物が金属酸化物を主成分とするものである場合には、金属アルコキシド等を封孔液として前記セラミック溶射膜上に塗布し、ゾルゲル反応により硬化する。無機化合物がシリカを主成分とするものの場合には、アルコキシシランを封孔液として用いることが好ましい。

【0157】

ここでゾルゲル反応の促進には、エネルギー処理を用いることが好ましい。エネルギー処理としては、熱硬化（好ましくは 200°C 以下）や、紫外線照射などがある。更に封孔処理の仕方として、封孔液を希釈し、コーティングと硬化を逐次で数回繰り返すと、よりいっそう無機質化が向上し、劣化の無い緻密な電極が出来る。

【0158】

誘電体被覆電極の金属アルコキシド等を封孔液として、セラミックス溶射膜にコーティングした後、ゾルゲル反応で硬化する封孔処理を行う場合、硬化した後の金属酸化物の含有量は 60 モル%以上であることが好ましい。封孔液の金属アルコキシドとしてアルコキシシランを用いた場合には、硬化後の SiO_x (x は 2 以下) 含有量が 60 モル%以上であることが好ましい。硬化後の SiO_x 含有量は、XPS により誘電体層の断層を分析することにより測定する。

【0159】

また、誘電体被覆電極の誘電体表面を研磨仕上げする等の方法により、電極の表面粗さ R_{max} (JIS B 0601) を $10\mu\text{m}$ 以下にすることで、誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことが出来、放電状態を安定化出来

ること、更に熱収縮差や残留応力による歪やひび割れを無くし、かつ、高精度で、耐久性を大きく向上させることが出来る。誘電体表面の研磨仕上げは、少なくとも基材フィルムと接する側の誘電体において行われることが好ましい。

【0160】

〈活性線硬化樹脂層〉

本発明の透明導電性フィルムにおいて、上記の防湿膜・透明導電膜のような金属化合物層を透明フィルムに直接形成させてもよいが、他の中間層を少なくとも1層設けた上に形成させてもよい。他の層として、防眩層やクリアハードコート層等を好ましく用いることが出来る。

【0161】

防眩層及びクリアハードコート層の活性線硬化樹脂層は、重合性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した樹脂層で、活性線硬化樹脂層である。ここで、活性線硬化樹脂層とは、紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることが出来る。

【0162】

また、防眩層、クリアハードコート層等の活性線硬化樹脂層には無機、有機の微粒子を含んでいてもよい。無機微粒子としては酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、また有機微粒子としては、ポリメタアクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末等を加えることが出来る。これらの微粒子粉末の平均粒径としては、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、紫外線硬化型樹脂組成物と微粒子粉末との割合は、樹脂組成物100質量部に対して、 $0.1 \sim 20$ 質量部となるように配合することが望ましい。

【0163】

〈層構成〉

本発明の導電性フィルムは防湿膜と透明導電膜のそれぞれの薄膜が製膜されたものである。これらの層は、互いに積層されていても良いし、基板の片面ずつに製膜されていても良い。また防湿膜は両面に製膜されてもよい。

【0164】

防湿膜と導電膜を積層する場合は、例えば、図2のような大気圧もしくはその近傍の圧力下で反応ガス雰囲気内でプラズマ放電処理装置を直列に2基を防湿膜・導電膜の順に2層積層するように並べて連続的に処理することが出来、この連続的積層処理は品質の安定やコスト削減、生産性の向上等から本発明の導電性フィルムの作製に適しており好ましい。無論同時に積層せずに、1層処理ごと、処理後巻き取り、逐次処理して積層してもよい。

【0165】

導電膜が積層されていない透明フィルムの裏面側には防汚層を設けても良い。また裏面にも防湿膜がある場合は、防湿膜の上に防汚層や反射防止層を積層しても良い。また、本発明の透明フィルムまたは透明導電性フィルムを他のフィルム状、シート状あるいは板状の成型物と貼り合わせて使用してもよい。

【0166】

防汚層とは、透明基材表面に汚れがついて透過像を見にくくすることがないよう、ゴミ・指紋等を付着しにくく、またふき取りやすく層である。防汚層は、例えば熱架橋性含フッ素ポリマーにイソプロピルアルコールを加えて、0.2質量%の粗分散液を調製し、最表面層の表面にバーコートで塗布することによって形成される。

【0167】

本発明における透明導電性フィルムの好ましい構成例は以下に示す通りである。

- (A) 基材／防湿膜／透明導電膜
- (B) 防汚層／基材／防湿膜／透明導電膜
- (C) 防湿膜／基材／透明導電膜
- (D) 防汚層／防湿膜／基材／防湿膜／透明導電膜

本発明のこのような防湿膜および／または透明導電膜等を有する透明フィルムは、前記のように、液晶表示素子、有機EL表示素子、プラズマディスプレイ、電子ペーパー等の電子ディスプレイ素子用基板、基材、或いは封止用の保護フィルム等としてもちいることができる。

【0168】

例えば、前記透明の基板と、電子ディスプレイ素子構造体を覆って前記基板上に封止用のフィルムを配置し、この間に光硬化型接着剤を臨ませ、両者を圧着した状態下で前記本発明に係わる透明フィルム（基板）側から紫外領域の光を照射することにより該接着剤を硬化させ、一体化し封止する。

【0169】

本発明に係わる透明フィルム等を用いて電子ディスプレイ素子構造体を封止する紫外線硬化型樹脂としては、例えば、接着剤として具体的には、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂（例えば、特開昭59-151110号公報参照）、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂（例えば、特開昭59-151112号公報参照）、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂（例えば、特開平1-105738号公報参照）、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマー等の反応性ビニル基を有する光硬化型接着剤、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤等を好ましく挙げることができる。特にカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤は酸素による阻害がなく、光照射後も重合反応が進行する点から好ましい接着剤である。

【0170】

カチオン重合により高分子化の起こるエポキシタイプの紫外線硬化型プレポリマーとしては、1分子内にエポキシ基を2個以上含有するプレポリマーを挙げることができる。このようなプレポリマーには、例えば、脂環式ポリエポキシド類、多塩基酸のポリグリシジルエステル類、多価アルコールのポリグリシジルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオールのポリグリシジルエ

ーテル類の水素添加化合物類、ウレタンポリエポキシ化合物類およびエポキシ化ポリブタジエン類等を挙げることができる。これらのプレポリマーは、その一種を単独で使用することもできるし、また、その二種以上を混合して使用することもできる。

【0171】

カチオン重合開始剤としては、具体的には芳香族オニウム塩を挙げることができる。この芳香族オニウム塩として、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等を挙げることができる。これらについては、米国特許第4,058,401号、同第4,069,055号公報等に詳述されている。特に第VIa族元素のスルホニウム塩が挙げられ、たとえばテトラフルオロホウ酸トリフェニルスルホニウム、スルホニウムおよびヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウムなどがあげられ、その中でも、紫外線硬化型と紫外線硬化型の組成物の貯蔵安定性の観点からすると、ヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスホニウムが好ましい。またフォトポリマーハンドブック（フォトポリマー懇話会編 工業調査会発行 1989年）の39～56頁に記載の公知の光重合開始剤、特開昭64-13142号、特開平2-4804号に記載されている化合物を任意に用いることが可能である。

【0172】

電離放射線硬化型樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、特に限定なく使用出来る。例えば、紫外線を発生する光源であれば低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は20～10000 mJ/cm²程度あればよく、好ましくは、50～2000 mJ/cm²である。近紫外線領域から可視光線領域にかけてはその領域に吸収極大のある増感剤を用いることも出来る。

【0173】

通常のプラスチック基板或いは透明フィルムを用いて基板越しにUV光を照射をする場合には基板による紫外領域の光強度が大幅に減少するので長い硬化時間が必要であったが、本発明に関わるフィルムを用いた場合には、紫外線の透過率

が高いため、効率のよい光硬化が期待出来る。

【0174】

紫外線硬化型樹脂組成物は基板或いは封止用の透明フィルムに適用された後、上記紫外線を光源より、本発明に係わる透明フィルム側より照射するが、照射時間は0.1秒～5分がよく、紫外線硬化型樹脂の硬化効率、作業効率とから0.1～10秒がより好ましい。

【0175】

なお、前記紫外線源には熱発生を伴うものがあり、基板や封止用透明フィルム、また電子ディスプレイ素子自身が熱により劣化する場合があるので、前記紫外線硬化樹脂は室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

【0176】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。

【0177】

実施例1

〈セルロースエステルの置換度測定〉

ASTM D817-96に基づき、下記のようにして置換度DSを求めた。
乾燥したセルロースエステル1.90gを精秤し、アセトン70mlとジメチルスルホキシド30mlを加え溶解した後、さらにアセトン50mlを加えた。攪拌しながら1mol/l水酸化ナトリウム水溶液30mlを加え、2時間ケン化した。熱水100mlを加え、フラスコ側面を洗浄した後、フェノールフタレインを指示薬として0.5mol/l硫酸で滴定した。別に試料と同じ方法で空試験を行なった。滴定が終了した溶液の上澄み液を100倍に希釈し、イオンクロマトグラフを用いて、常法により有機酸の組成を測定した。測定結果とイオンクロマトグラフによる酸組成分析結果から、下記式により置換度を計算した。

$$TA = (B - A) \times F / (1000 \times W)$$

$$DS_a = (162.14 \times TA) / \{1 - 42.14 \times TA + (1 - 56.06 \times TA) \times (X / AC)\}$$

$$DS_x = DS_a \times (X / AC)$$

$$DS = DS_a + DS_x$$

A: 試料滴定量 (ml)

B: 空試験滴定量 (ml)

F: 0.5 mol/l 硫酸の力価

W: 試料質量 (g)

TA: 全有機酸量 (mol/g)

X/AC: イオンクロマトグラフで測定した酢酸 (AC) と酢酸以外の酸 (X) とのモル比

DS_a: 酢酸による置換度

DS_x: 酢酸以外の酸による置換度

上記手法により、本発明の実施例で用いる市販のセルロースエステルの置換度 DS を測定した結果を下記に示す。

ジアセチルセルロース (ダイセル化学製、L-50)、DS = 2.33

トリアセチルセルロース (ダイセル化学製、LT-55)、DS = 2.80

〈合成例 1〉

J. Appl. Polym. Sci., 58, 1263-1274 (1995) に記載の合成法を参考に合成を行った。

【0178】

ジアセチルセルロース (ダイセル化学工業製、L50) 36.93 g を、脱水テトラヒドロフラン 258.54 g に溶解後、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン (以下 IPTE S と略) 3.72 g (15 mmol) を滴下し、さらに触媒として二ラウリン酸ジブチルスズを 0.29 g 滴下し、そのまま 5 時間加熱還流しながら攪拌した。

【0179】

5 時間後に溶液の赤外吸収スペクトルを測定すると、IPTE S のイソシアナ

ート基に由来する、 2271 cm^{-1} の吸収が消失していることが確認できたため、加熱を止めて放冷し、31のメタノール中に注いで再沈殿させ、40.50gの白色個体を得た（収率99.6%）。得られた白色固体の ^{29}Si -NMRスペクトルを測定したところ、 -45.25 ppm に単一の吸収が見られた。また、 ^{13}C -NMRスペクトルを測定したところ、 163.07 ppm にアミドカルボニルの吸収が見られ、目的のセルロースエステル1が得られていることを確認した。

【0180】

得られたセルロースエステル1の置換度は、アセチル基=2.33、トリエトキシシリルプロピルアミドカルボニル基=0.10だった。

【0181】

〈本発明の透明フィルム101の作製〉

エタノール6.0gと塩化メチレン68.5gの混合溶媒に、トリアセチルセルロース（ダイセル化学工業製、LT55）10.0gを溶解後、ガラス板上にギャップ巾 $1000\text{ }\mu\text{m}$ のドクターブレードで成膜し、得られたフィルムを 120°C で30分間乾燥させ、透明フィルム101とした。フィルムの厚みは $100\text{ }\mu\text{m}$ だった。

【0182】

〈本発明の透明フィルム102の作製〉

エタノール6.0gと塩化メチレン68.5gの混合溶媒にジアセチルセルロース（ダイセル化学製、L-50）10.0gを溶解後、ガラス板上にギャップ巾 $1000\text{ }\mu\text{m}$ のドクターブレードで成膜し、得られたフィルムを 120°C で30分間乾燥させ、透明フィルム102とした。フィルムの厚みは $100\text{ }\mu\text{m}$ だった。

【0183】

〈本発明の透明フィルム103の作製〉

テトラメトキシシラン3.04g（ 20 mmol ）と塩化メチレン1.52g、エタノール1.52gを混合した後、0.5%硝酸水溶液を0.72g加えて加水分解を行い、室温でそのまま1時間攪拌を続けた。

【0184】

エタノール 6.2 g と塩化メチレン 60.9 g の混合溶媒に、トリアセチルセルロース (LT-55) を 12.0 g 溶解させた後、テトラメトキシシランを加水分解した前記の溶液と混合し、さらに 1 時間攪拌を行った後、ガラス板上にギャップ巾 1000 μ m のドクターブレードで成膜し、得られたフィルムを 120℃ で 30 分間乾燥させ、透明フィルム 103 とした。フィルムの厚みは 100 μ m だった。

【0185】

〈本発明の透明フィルム 104 の作製〉

テトラメトキシシラン 3.04 g (20 mmol) と酢酸メチル 1.52 g、エタノール 1.52 g を混合した後、0.5% 硝酸水溶液を 0.72 g 加えて加水分解を行い、室温でそのまま 1 時間攪拌を続けた。

【0186】

エタノール 5.3 g と酢酸メチル 60.9 g の混合溶媒に、ジアセチルセルロース (L-50) 12.0 g を溶解させた後、テトラメトキシシランを加水分解した前記の溶液と混合し、さらに 1 時間攪拌を行った後、ガラス板上にギャップ巾 1000 μ m のドクターブレードで成膜し、得られたフィルムを 120℃ で 30 分間乾燥させ、透明フィルム 104 とした。フィルムの厚みは 100 μ m だった。

【0187】

〈本発明の透明フィルム 105 の作製〉

テトラメトキシシラン 6.08 g (40 mmol) と酢酸メチル 3.04 g、エタノール 3.04 g を混合した後、0.5% 硝酸水溶液を 1.44 g 加えて加水分解を行い、室温でそのまま 1 時間攪拌を続けた。

【0188】

エタノール 5.3 g と酢酸メチル 60.9 g の混合溶媒に、ジアセチルセルロース (L-50) 12.0 g を溶解させた後、テトラメトキシシランを加水分解した前記の溶液と混合し、さらに 1 時間攪拌を行った後、ガラス板上にギャップ巾 1000 μ m のドクターブレードで成膜し、得られたフィルムを 120℃ で 3

0 分間乾燥させ、透明フィルム 105 とした。フィルムの厚みは $100\ \mu\text{m}$ だった。

【0189】

〈本発明の透明フィルム 106 の作製〉

メチルトリエトキシシラン 3.19 g (18mmol) と酢酸メチル 1.60 g、エタノール 1.60 g を混合した後、0.5% 硝酸水溶液を 0.49 g 加えて加水分解を行い、室温でそのまま 1 時間攪拌を続けた。

【0190】

エタノール 5.3 g と酢酸メチル 60.9 g の混合溶媒に、ジアセチルセルロース (L-50) 12.0 g を溶解させた後、メチルトリエトキシシランを加水分解した前記の溶液と混合し、さらに 1 時間攪拌を行った後、ガラス板上にギャップ巾 $1000\ \mu\text{m}$ のドクターブレードで成膜し、得られたフィルムを 120°C で 30 分間乾燥させ、透明フィルム 106 とした。フィルムの厚みは $100\ \mu\text{m}$ だった。

【0191】

〈本発明の透明フィルム 107 の作製〉

テトラメトキシシラン 3.04 g (20mmol) と酢酸メチル 1.52 g、エタノール 1.52 g を混合した後、0.5% 硝酸水溶液を 0.72 g 加えて加水分解を行い、室温でそのまま 1 時間攪拌を続けた。

【0192】

エタノール 5.3 g と酢酸メチル 60.9 g の混合溶媒に、合成例 1 で合成したセルロースエステル 1 を 12.0 g 溶解させた後、テトラメトキシシランを加水分解した前記の溶液と混合し、さらに 1 時間攪拌を行った後、ガラス板上にギャップ巾 $1000\ \mu\text{m}$ のドクターブレードで成膜し、得られたフィルムを 120°C で 30 分間乾燥させ、透明フィルム 107 とした。フィルムの厚みは $100\ \mu\text{m}$ だった。

【0193】

〈比較例の透明フィルム 108〉

フィルム厚 $100\ \mu\text{m}$ のポリエーテルスルホンフィルムである住友ベークライ

ト(株)製スミライト FS-1300を比較の透明フィルム108とした。

【0194】

〈比較例の透明フィルム109〉

フィルム厚100 μ mのポリカーボネートフィルムである帝人(株)製ピュアエースを比較の透明フィルム109とした。

【0195】

〈比較例の透明フィルム110〉

フィルム厚100 μ mのポリノルボルネンフィルムであるJSR(株)製アートを比較の透明フィルム110とした。

【0196】

以上、作製した本発明の透明フィルム101～107および比較例の透明フィルム108～110について下記の評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

【0197】

〈ガラス転移温度(T_g)、線膨張率の測定〉

熱応力歪み測定(TMA)における温度-歪み曲線の変曲点をガラス転移温度とした。

【0198】

熱応力歪み測定は、セイコーインスツルメンツ社製TMA-SS6100を用い、膜厚100 μ m、巾4mmの試料を、チャック間距離20mmで固定し、室温から180℃まで一旦昇温して残留ひずみを取ったあと、室温から10℃/min.で250℃まで昇温し、チャック間距離の伸びから線膨張率を求めた。温度-歪み曲線の変曲点からガラス転移温度を求めた。

【0199】

〈複屈折、波長分散特性の測定〉

王子計測機器(株)製自動複屈折計KOBRA-21ADHで測定し、各透明フィルムの面内のX方向、Y方向の屈折率の差に、厚みを50 μ mと仮定して乗じた値を複屈折(nm)として表した。

【0200】

また、480 nmにおけるリタレーション値 $R_0(480)$ 及び590 nmにおけるリタレーション値 $R_0(590)$ を、同様にKOBRA-21ADHを用いて測定し、下式のように480 nmでの複屈折値と590 nmでの複屈折値の比を計算し、複屈折の波長分散を評価した。

【0201】

$$P = R_0(480) / R_0(590)$$

〈全光透過率の測定〉

東京電色製TURBIDITY METER T-2600DAで測定した。

【0202】

〈紫外光透過率の測定〉

日立製作所製分光光度計U-3310を用い、450 nmから250 nmの範囲の透過率を測定し、その範囲での最も低い透過率を紫外光透過率とした。

【0203】

【表 1】

透明 フィルム	フィルム組成		全光 透過率 (%)	紫外 光透過率 (%)	複屈折 (面内) (nm)	T _g (°C)	線膨張率 (ppm/°C)	P	備 考
	高分子化合物	無機化合物							
101	LT55(100%)	—	93.3	78.9	0.2	198	55	0.98	本発明
102	L50(100%)	—	93.3	78.9	1.3	201	66	0.97	本発明
103	LT55(91%)	SiO ₂ (9%)	93.3	72.9	1.8	203	57	0.98	本発明
104	L50(91%)	SiO ₂ (9%)	93.3	72.9	1.2	211	66	0.98	本発明
105	L50(83%)	SiO ₂ (17%)	93.3	72.9	4.5	211	66	0.97	本発明
106	L50(91%)	MeSiO _{1.5} (9%)	92.2	72.9	3.2	206	72	0.98	本発明
107	セルロースエステル 1 (91%)	SiO ₂ (9%)	93.3	60.4	3.1	206	66	0.99	本発明
108	スミライト FS1300	—	90.6	0.00	8.3	223	82	1.14	比較例
109	ビュアエース	—	91.0	0.00	131	152	86	1.09	比較例
110	アークソン	—	92.2	17.3	8.0	171	102	1.01	比較例

【0204】

比較例の透明フィルム 108 は、ガラス転移温度は最も高いが、やはり紫外光の透過率が低く、また面内複屈折は小さいが複屈折の波長分散は負であり好まし

くない。また、比較例の透明フィルム 109 はガラス転移温度が低く、紫外光の透過率も悪く好ましくない。面内複屈折も大きく、波長分散特性も負であり好ましくない。比較例のフィルム 110 は、ガラス転移温度も比較的高いが、275 nm 近辺の吸収があるため紫外光透過率は若干低く、また線膨張率も大きく好ましくない。

【0205】

これに対し本発明の、ジアセチルセルロースからなる透明フィルム 102 は、高いガラス転移温度と高い紫外線透過率を持ち、好ましいフィルムであった。またトリアセチルセルロースからなる透明フィルム 101 も、透明フィルム 102 よりはガラス転移温度が低いが、線膨張率は小さく、また面内複屈折も小さく波長分散特性も正である好ましい透明フィルムであった。

【0206】

これらのセルロースエステルに対し、シリカをハイブリッドした透明フィルム 103 ~ 106 では、紫外光透過率や線膨張率を大きく取り崩すことなしにガラス転移温度が向上しており、より好ましい透明フィルムであった。また、ジアセチルセルロースをシランカップリング剤で修飾したセルロースエステル 1 を用いたハイブリッドフィルム 107 も、同様に好ましいフィルムであった。

【0207】

実施例 2

実施例 1 にて得られた本発明の透明フィルム 101 ~ 107、比較例のフィルム 108 ~ 110 に加え、100 μ 厚の PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムを比較フィルムとして用いて紫外線硬化樹脂の硬化試験を行った。

【0208】

即ち、得られた各透明フィルムそれぞれについて接着剤として紫外線硬化樹脂を 100 μ 厚で塗布した後、別の同じ透明フィルムを重ねて、フィルム越しに、紫外線ハンディランプを用いて紫外線を照射して、封止剤の硬化速度を見る試験を行った。

【0209】

〈紫外線硬化樹脂硬化試験〉

紫外線硬化樹脂としてはスリーボンドF P D用シール材を用い、前記ハンディランプを紫外線強度 45 mW/cm^2 でフィルム越しに5秒間、または20秒間照射し、紫外線硬化樹脂が硬化して2枚の透明フィルムを張り合わせられたものを○、硬化せず2枚の透明フィルムが張り合わせられなかったものを×で表わした。

【0210】

〈紫外線耐久性試験〉

また、透明フィルム単体に前記紫外線ハンディランプを紫外線強度 45 mW/cm^2 で20秒間照射した後、フィルムの折り曲げ試験を行った。折り曲げても割れなかったものを○、割れるものは×として表わした。

【0211】

【表2】

透明フィルム	紫外線硬化樹脂硬化試験		紫外線耐久試験	備 考
	5秒照射	20秒照射		
101	○	○	○	本発明
102	○	○	○	本発明
103	○	○	○	本発明
104	○	○	○	本発明
105	○	○	○	本発明
106	○	○	○	本発明
107	○	○	○	本発明
108	×	○	○	比較例
109	×	○	○	比較例
110	○	○	×	比較例
PET	×	○	○	比較例

【0212】

全ての透明フィルムにおいて、紫外線ハンディランプを20秒照射すれば紫外線硬化樹脂が硬化することがわかったが、実施例1において紫外光の透過率が0%だった、透明フィルム108、109、PETは5秒間の照射では硬化しなかった。比較例のフィルム110は、紫外域の吸収をも持つものの比較的透過率が

高いためか、紫外線の照射が5秒間でも硬化したが、紫外線の照射により脆くなり割れやすくなるため、好ましくない透明フィルムであった。

一方本発明の透明フィルム101～107では、5秒間という短時間でも硬化し、紫外線照射によっても脆くならない好ましいフィルムであった。

【0213】

実施例3

実施例1で得られた透明フィルム101～110上に防湿膜を形成した透明フィルム201～210を作製した。

【0214】

〈防湿膜の作製〉

プラズマ放電装置としては、電極が平行平板型のものを用い、この電極間に上記透明フィルムを載置し、且つ、混合ガスを導入して薄膜形成を行った。

【0215】

尚、電極は、以下の物を用いた。200mm×200mm×2mmのステンレス板に高密度、高密着性のアルミナ溶射膜を被覆し、その後、テトラメトキシシランを酢酸エチルで希釈した溶液を塗布乾燥後、紫外線照射により硬化させ封孔処理を行った。このようにして被覆した誘電体表面を研磨し、平滑にして、 $R_{max} \times 5 \mu m$ となるように加工した。このように電極を作製し、アース（接地）した。

【0216】

一方、印加電極としては、中空の角型の純チタンパイプに対し、上記同様の誘電体を同条件にて被覆したものを複数作製し、対向する電極群とした。

【0217】

また、プラズマ発生に用いる使用電源は日本電子（株）製高周波電源JRF-10000にて周波数13.56MHzの電圧で且つ5W/cm²の電力を供給し、電極間に以下の組成の反応性ガスを流した。

不活性ガス：アルゴン	99.3体積%
反応性ガス1：水素	0.5体積%
反応性ガス2：テトラエトキシシラン	0.3体積%

透明フィルム 101 上に、上記反応ガス、反応条件により大気圧プラズマ処理を行い、防湿膜として酸化ケイ素膜を作製し、透明フィルム 201 とした。

【0218】

以下同様の条件にて、透明フィルムを 102～110 に代えることで透明フィルム 202～210 を作製し、下記の評価を行った。

【0219】

〈透湿度評価〉

透湿度は J I S - Z - 0 2 0 8 に記載の条件 A (25℃、40%RH) で測定した。透湿度評価は、防湿膜を付与する前後で測定した。

【0220】

〈膜厚〉

基材上の酸化ケイ素膜厚は、P h o t a l 社製 F E - 3 0 0 0 反射分光膜厚計により測定した。

【0221】

【表 3】

透明フィルム	透湿度 (g / m ² / d)		防湿膜膜厚 (nm)	備 考
	防湿層なし	防湿層あり		
201	305.0	5.9	180	本発明
202	377.1	5.8	181	本発明
203	469.5	5.6	180	本発明
204	531.3	5.8	181	本発明
205	560.5	5.8	180	本発明
206	498.4	5.5	182	本発明
207	553.1	5.8	180	本発明
208	100.0	5.0	179	比較例
209	84.0	4.9	180	比較例
210	24.5	3.9	182	比較例

【0222】

セルロースエステル類は、従来透湿度が大きいことが大きな課題であったが、表 3 で示されたように、大気圧プラズマ処理によって設けられた酸化ケイ素膜に

よって高い防湿性が付与された。

【0223】

実施例 4

実施例 3 で得られた透明フィルム 201～210 の酸化ケイ素膜上に、下記の方法で透明導電膜を形成して透明導電性フィルム 301～310 を作製した。

【0224】

〈透明導電膜の作製〉

供給電力を 10 W/cm^2 に変更した以外は、防湿膜の形成と同様の大気圧プラズマ条件で、反応性ガスは下記の組成に変更したものを流した。

不活性ガス	：ヘリウム	98.69 体積%
反応性ガス 1	：水素	0.05 体積%
反応性ガス 2	：インジウムアセチルアセトナト	1.2 体積%
反応性ガス 3	：ジブチル錫ジアセテート	0.05 体積%
反応性ガス 4	：テトラエトキシシラン	0.01 体積%

透明フィルム 201 の酸化ケイ素膜上に上記反応ガス、反応条件により大気圧プラズマ処理を行い、透明導電膜として錫ドーパ酸化インジウム膜（ITO 膜）を作製した。

【0225】

以下、透明フィルムを 202～210 に変更することで透明導電性フィルム 302～310 を作製し下記の評価を行った。

【0226】

〈比抵抗〉

JIS-R-1637 に従い、四端子法により求めた。なお、測定には三菱化学製ロレスター GP、MCP-T600 を用いた。

【0227】

〈透過率〉

東京電色製 TURBIDITY METER T-2600DA で測定した。

【0228】

〈平均反射率のバラツキ測定〉

透明導電性フィルム 301～310 をそれぞれ 10 枚ずつサンプリングして、反射モードの日立製作所製分光光度計 U-4000 型により、5 度正反射の条件で 400～700 nm の範囲で反射率の測定を行い、平均反射率のバラツキを調べ、最大値と最小値の差でバラツキを表示した。なお、フィルム裏面を粗面化した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行い、光学フィルム裏面の光の反射を防止した。

【0229】

透明導電膜が付与された透明導電性フィルム 301～310 について、比抵抗、透過率と平均反射率のばらつきを評価した結果を表 4 に示す。

【0230】

【表 4】

透明導電性フィルム	比抵抗 ($\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)	透過率 (%)	平均反射率 バラツキ (%)	備 考
301	2.5	88	0.1>	本発明
302	2.4	88	0.1>	本発明
303	1.9	88	0.1>	本発明
304	1.7	88	0.1>	本発明
305	1.7	88	0.1>	本発明
306	2.2	88	0.1>	本発明
307	2	88	0.1>	本発明
308	1.9	88	0.1>	比較例
309	2.6	87	0.9	比較例
310	2.3	87	0.6	比較例

【0231】

表 4 で示されたように、大気圧プラズマ法によって ITO 膜を設けたところ、本発明の透明導電性フィルム 301～307、比較の透明導電性フィルム 308～310 いずれも、透明度が高く比抵抗の低い良好な透明導電性フィルムであった。しかしこの透明導電膜の面内反射率のバラツキを評価すると、比較の透明導電性フィルム 308～310 では反射率のバラツキが観測されたが、本発明の透明導電性フィルム 301～307 ではほとんど反射率のバラツキが発生しない好

ましい透明導電性フィルムであった。これは透明導電膜を設ける際のハイパワーの電力に、耐熱性の低い基材では耐えられないゆえではないかと推測される。

【0 2 3 2】

実施例 5

また、上述した本発明の透明導電性フィルム 3 0 1 ~ 3 0 7、比較例の透明導電性フィルム 3 0 8 ~ 3 1 0 を用いて、図 5 に示すような T N 液晶表示素子を以下の方法で作製した。

【0 2 3 3】

〈T N 液晶表示素子の作製方法〉

上記透明導電性フィルムを透明導電性基材 4 0 1 としてその上に、平滑化のための樹脂層（省略）をコートし、さらにその上に直接あるいは二酸化ケイ素膜等を介して透明導電膜を形成し、ストライプ形状等にパターンニング加工して表示用電極 4 0 2 を形成させ、同じ透明導電性基材を用いて対向基板を作製、即ち、対向基板側にも表示用電極を形成し、さらに、配向膜 4 0 3、そして周囲に紫外線硬化樹脂 X N R 5 5 1 6（N A G A S E & C O. , L T D 製）を用いて、印刷法でシール材を形成し（図示していない）、スペーサー散布を行った後、両基板を対向させて圧着し、一方の側から紫外線硬化用メタルハライドランプ（ウシオ製）を用いて、6 0 0 0 m J のエネルギーを照射した後、1 5 0℃で 1 時間処理して、硬化させて、空セルを構成した。

【0 2 3 4】

本発明の透明導電性フィルム 3 0 1 ~ 3 0 7 をもちいた液晶表示素子においては、上記条件により、紫外線硬化樹脂からなるシール材によって、両基板が接着され、セルを構成できたが、比較例の透明導電性フィルム 3 0 8 ~ 3 1 0 においては、同条件で接着が出来ず、メタルハライドランプの照射時間を延長し、4 倍のエネルギーを照射し接着した。しかしながら 3 0 9 については変形が大きく接着ができなかったほか、3 0 8 については接着後にやや着色が認められた。

【0 2 3 5】

次いで、この空セルに真空注入法等で液晶を注入し、対向する表示用電極に駆動電圧が印加されるように端子部を取り出し、必要に応じて位相差板、偏光板、

タッチパネル、光源等を組み合わせることによって液晶表示素子を形成した。

【0236】

このように基材として前記透明導電性フィルムを用いて作製した液晶表示素子において、本発明に係わる透明導電性フィルム301～307においては良好な画像が得られたが、比較例の透明導電性フィルム308については、接着が弱く、セルへの液晶の封入時に、ハガレが生じ、液晶の封入が出来なかった。また、309、310については、画像の歪み・色調のずれが認められた。

【0237】

実施例6

また、本発明の透明導電性フィルム301～307、比較例の透明導電性フィルム308～310を透明導電性基材として用いて、図6に示すような単純マトリックス駆動有機EL素子を以下の方法で作製した。

【0238】

〈有機EL素子の作製方法〉

透明導電性基材501上に透明導電膜（陽電極）502をパターンニングした。その後、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げ乾燥した。次いで、透明導電膜表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置でN，N'-ジフェニル-m-トリル-4，4'-ジアミン-1，1'-ビフェニル（TPD）を蒸着速度0.2nm/secで55nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

【0239】

さらに、Alq₃:トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0240】

次いで、スパッタ装置でDCスパッタ法にてAl・Sm合金（Sm:10at%）をターゲットとして陰電極を200nmの厚さに製膜した。この時のスパッタガスにはArを用い、ガス圧3.5Pa、ターゲットと基板間距離（Ts）9.0cmとした。また、投入電力は1.2W/cm²とした。

【0241】

最後に、 SiO_2 を200nmの厚さにスパッタして保護層として、有機EL発光素子を得た。この有機EL発光素子は、それぞれ2本ずつの平行ストライプ状陰電極と、8本の平行ストライプ状用電極を互いに直交させ、 $2 \times 2 \text{ mm}$ 縦横の素子単体（画素）を互いに2mmの間隔で配置し、 8×2 の16画素の素子としたものである。

【0242】

このようにして得られた有機EL素子を9Vで駆動させたところ、実施例の透明導電性フィルム301～307では 350 cd/m^2 以上の輝度が得られたが、比較例の透明導電性フィルム308～310では 50 cd/m^2 以下であり、有機EL素子としての必要な発光強度が得られなかった。

【0243】

また、有機EL素子の周囲を取り囲むように、基材上にスペーサを配置（紫外線硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLC0629B）をそれぞれの間に適用した）して密着し、さらに各有機EL素子の透明導電性基材501として用いたそれぞれの対応する透明フィルムを、同じ紫外線硬化樹脂を用いスペーサに重ね合わせ密着した後、それぞれの透明フィルムを通して、紫外線を前記実施例4で用いたメタルハライドランプを用いて照射して、接着剤を硬化させて有機EL素子の封止を行った。

【0244】

紫外線照射条件としては 6000 mJ のエネルギーを照射したが、本発明の透明導電性フィルムを用いたものでは光硬化により十分な強度で封止が出来たが、比較例の透明導電性フィルム308～310を用いたものでは光硬化が不十分で十分な接着強度が得られなかった。

【0245】

実施例7

さらに、上述した本発明の透明導電性フィルム301～307、比較例の透明導電性フィルム308～310を用いて、図7に示すようなタッチパネルを以下の方法で組み立てた。

【0246】

〈タッチパネルの組み立て方法〉

図7における下部電極606にはタッチパネル用ガラスITO（スパッタリング製膜品）を用い、上部電極605には前記の実施例で得られた透明導電性基材（本発明の透明導電性フィルム301～307、比較例の透明導電性フィルム308～310）を用いた。そして、透明導電性基材の透明導電膜面を向かい合わせにし、熱硬化タイプドットスペーサを用い、間隔を7 μ m空けてパネル化してタッチパネルを組み立てた。

【0247】

このようにして組み立てたタッチパネルの下に適当な画像を置き、ななめ45℃から視認して、透過して見える画像が歪まずに見えるか視認性試験を行ったところ、実施例の透明導電性フィルム301～307では歪みなく画像を視認できたが、比較例の透明導電性フィルム308～310では歪みが確認された。

【0248】

【発明の効果】

電子ディスプレイ用基板や封止用のフィルムとして好適な、紫外線の透過率が高い透明フィルム、またこれに適した新規な有機－無機ハイブリッドポリマーからなる透明フィルムが提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

代表的なフィルムの紫外線の透過率を測定した結果を示す図である。

【図2】

本発明に係る大気圧もしくはその近傍の圧力下でのプラズマ放電処理装置の一例を示す図である。

【図3】

ロール電極の金属等の導電性母材とその上に被覆されている誘電体の構造を示す一例を示す見取り図である。

【図4】

印加電極としての角筒型固定電極群の1個を取り出した角筒型固定電極の母材とその上に被覆されている誘電体の構造を示す一例を示す見取り図である。

【図 5】

液晶表示装置を説明するためのもので、液晶表示装置の斜視図である。

【図 6】

有機 EL 素子の構成例を示す概念図である。

【図 7】

タッチパネルの一例を示す断面図である。

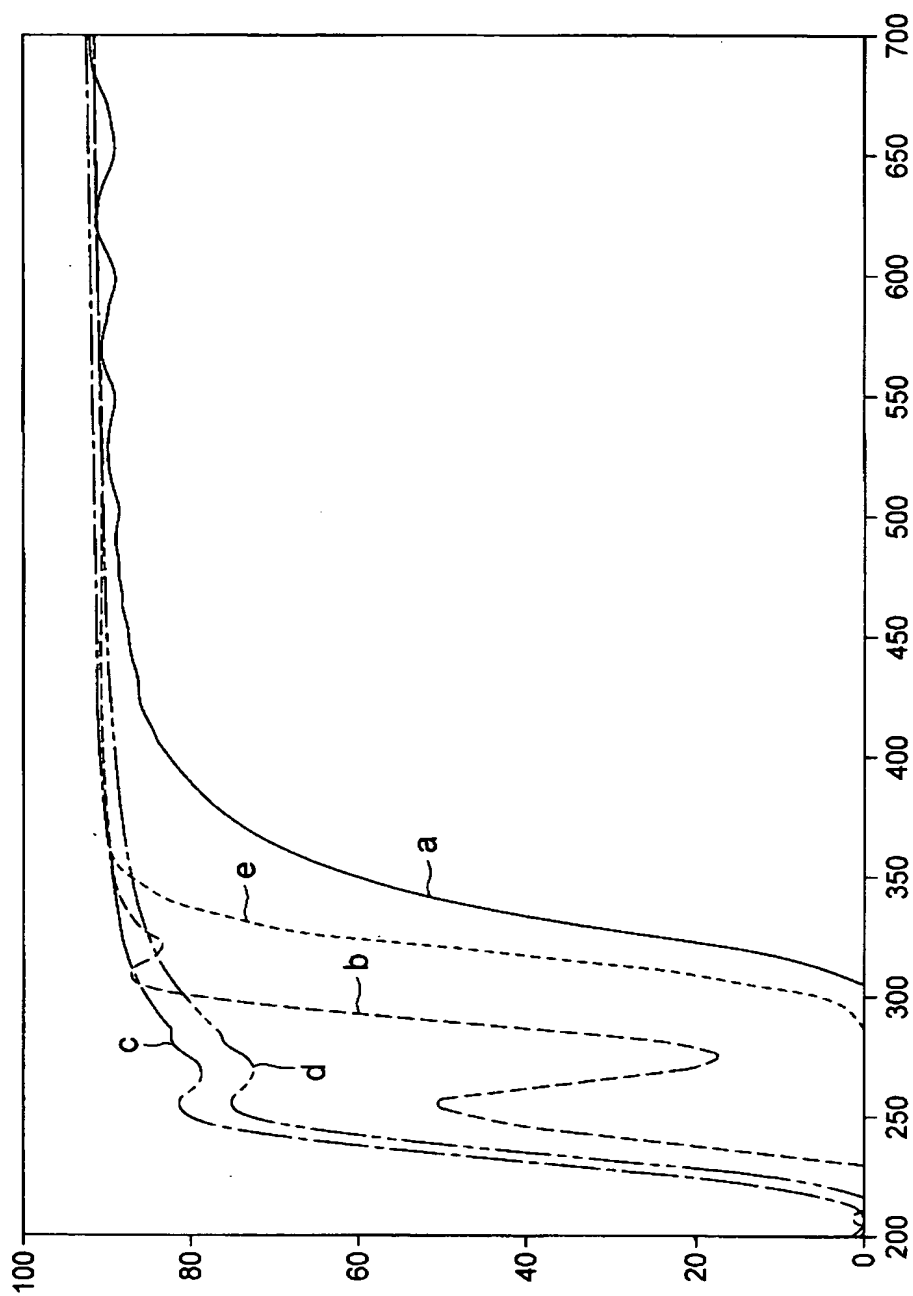
【符号の説明】

- 3 0 プラズマ放電処理装置
- 3 1 プラズマ放電処理容器
- 3 2 放電処理室
- 3 5、3 5 a ロール回転電極
- 3 5 A、3 6 A 母材
- 3 5 B、3 6 B 誘電体
- 3 6 角筒型固定電極群
- 3 6 a 角筒型電極
- 4 0 電圧印加手段
- 5 0 ガス充填手段
- 5 1 ガス発生装置
- 6 0 電極温度調節手段
- 4 0 1 透明導電性基材
- 4 0 2 表示用電極
- 4 0 3 配向膜
- 4 0 4 液晶
- 5 0 1 透明導電性基材
- 5 0 2 透明導電膜
- 5 0 3 正孔注入輸送層
- 5 0 4 電子注入輸送・発光層
- 5 0 5 陰電極
- 5 0 6 保護層

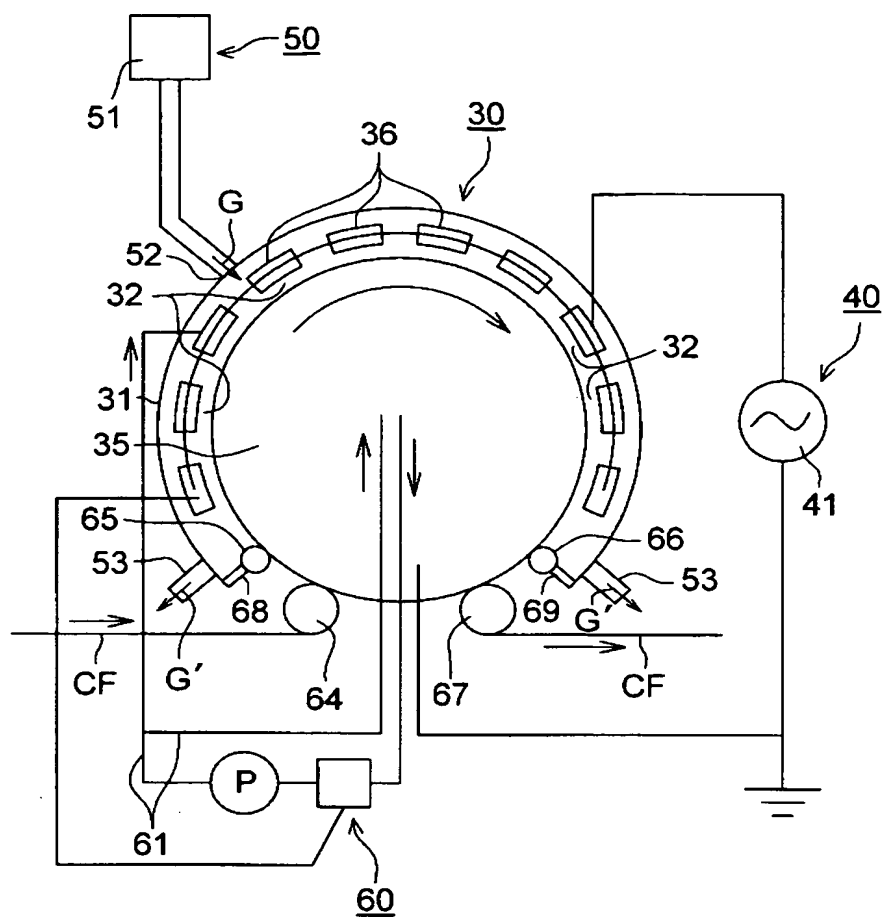
- 6 0 1 透明導電性基材
- 6 0 2 タッチパネル用ガラス
- 6 0 3、6 0 4 透明導電膜
- 6 0 5 上部電極
- 6 0 6 下部電極
- 6 0 7 熱硬化タイプドットスペーサ

【書類名】 図面

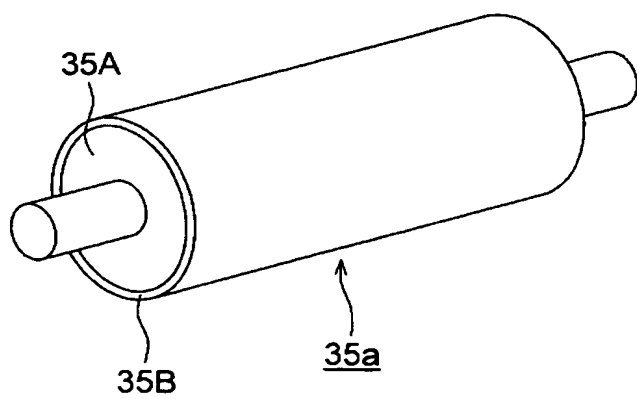
【図 1】



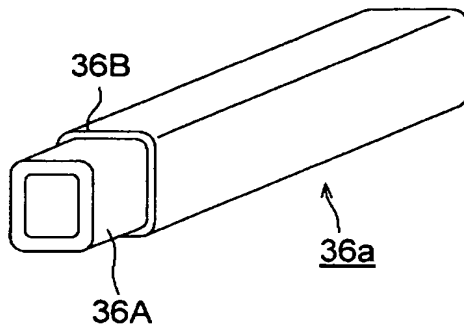
【図 2】



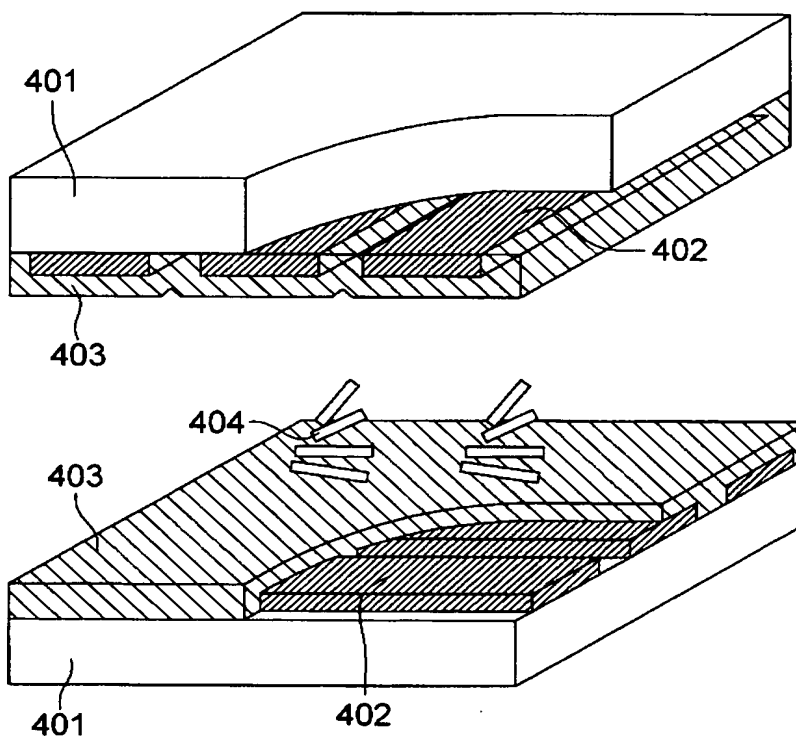
【図 3】



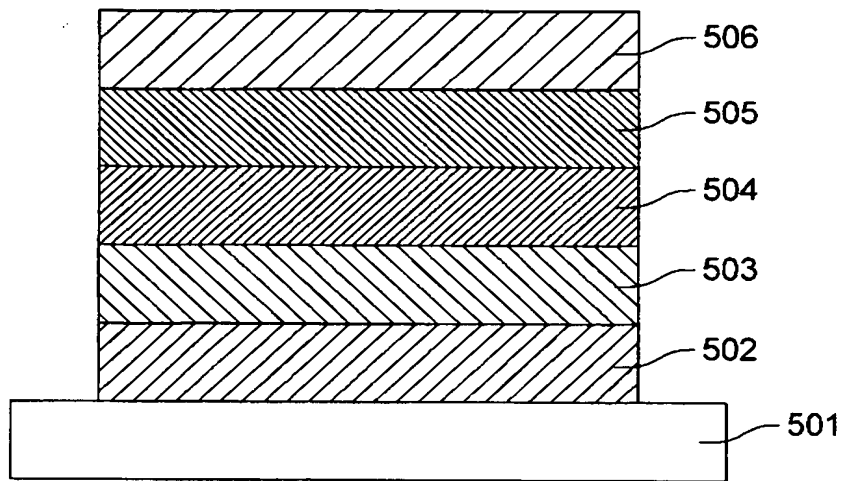
【図 4】



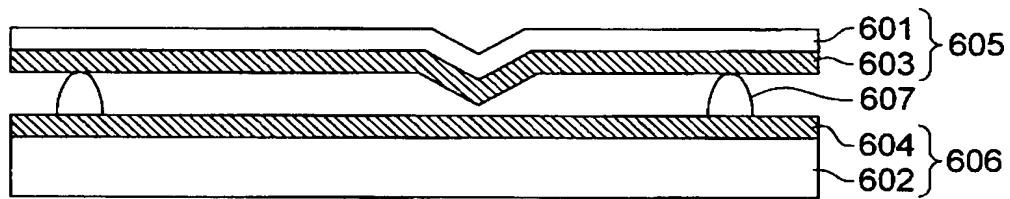
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子ディスプレイ用の基板等に好適な、紫外線の透過率が高い耐熱性の透明フィルムを提供しようとするものであり、さらに、透明導電性フィルム、およびこれらの製造方法、また、該透明導電性フィルムを適用した液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイおよびタッチパネルを提供しようとするものである。

【解決手段】 250～450nmの領域における紫外線の透過率が50%以上であって、TMA（応力歪み測定）で測定したガラス転移温度が180℃以上である透明フィルムからなることを特徴とする電子ディスプレイ用フィルム。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 1 7 2 8 9
受付番号	5 0 3 0 0 1 2 2 3 2 0
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 1月27日

次頁無

特願 2003-017289

出願人履歴情報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2003年 8月21日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社